

HOCHDRUCK-UNTERSUCHUNGEN AN ALKALIMONOSILICIDEN UND -MONOGERMANIDEN

Disbui. München

Gerhard SEXTL
1987

1987

**HOCHDRUCK-UNTERSUCHUNGEN AN
ALKALIMONOSILICIDEN UND
-MONOGERMANIDEN**

**Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München**

**vorgelegt von
Gerhard Sextl
aus
Traunstein/Obb.**

München 1987

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. J. Evers
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. A. Weiß

Zur Beurteilung eingereicht: 13.08.1987

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1984 bis Januar 1987 in der Außenstelle des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, Pelkovenstr. 148, 8000 München 50, angefertigt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn *Priv.-Doz. Dr. Jürgen Evers*. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein wissenschaftliches und persönliches Interesse, die vielen wertvollen Anregungen und die stete Unterstützung, für zahlreiche engagierte Diskussionen und nicht zuletzt für die mir entgegengebrachte Geduld. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn *Prof. Dr. Dr. Armin Weiß* für seine großzügige materielle Unterstützung, für zahlreiche Denkanstöße und nützliche Ratschläge.

Dank schulde ich ferner Herrn *Dr. H.-O. Becker*, der stets hilfsbereit war, wenn die "Cyber 875" Schwierigkeiten bereitete, und der das Rietveld-Programm an der Cyber implementierte, sowie Herrn *Gilbert Oehlinger* für seine unermüdliche Mithilfe bei der Lösung der zahlreichen technischen Probleme.

Mein herzlicher Dank gilt ferner Herrn *Thomas Fischer*, Herrn *Alfred Billmeir*, Herrn *Albert Lederle* und "last but not least" Herrn *Andreas Petri* für ihre tatkräftige experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika.

Ohne die freundliche Unterstützung aller genannten Personen wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Diese Arbeit wurde von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
(DFG-Nr.: EV 14/5-1 und EV 14/5-2)
und dem
Fonds der Chemischen Industrie
unterstützt.

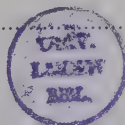
Für Elfriede.

"Wissenschaft ist das spielerische Produkt
einer zivilisierten Gesellschaft."

Erwin Schrödinger

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Inhaltsübersicht	1
2 Problemstellung	8
2.1 Einführung	8
2.2 Hochdruck-Untersuchungen an Zintl-Phasen.....	9
2.3 Binäre Verbindungen der Alkalimetalle (M) mit den Elementen der IV. Hauptgruppe.....	12
2.3.1 Monosilicide MSI und Monogermanide MGe	12
2.3.1.1 Lithium-Silicide und Lithiummonogermanid	12
2.3.1.2 Monosilicide und -germanide von Na, K, Rb und Cs.....	14
2.3.2 Monostannide MSn und Monoplumbide MPb	18
3 Herstellung der Normaldruck- und Hochdruck-Phasen MSI und MGe	20
3.1 Präparation der Normaldruck-Phasen MSI und MGe.....	20
3.1.1 Grundsätzliche Bemerkungen	20
3.1.2 Geräte	21
3.1.2.1 Glove-Box und Gasreinigungssystem	21
3.1.2.2 Schmelztiegel	22
3.1.2.3 Hochfrequenz-Schwebeboot	23
3.1.3 Arbeitstechnik	25
3.2 Präparation der Hochdruck-Phasen MSI und MGe	28
3.2.1 Grundsätzliche Bemerkungen	28
3.2.2 Belt-Apparatur	29
3.2.3 Arbeitstechnik	32
4 Charakterisierung der Normaldruck- und Hochdruck-Phasen MSI und MGe	33
4.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen	33
4.1.1 Grundsätzliche Bemerkungen	33
4.1.2 Beschreibung der Methoden	33



4.2	Reflexprofil-Analyse der Guinier-Pulverdiffraktogramme nach dem Rietveld-Verfahren	35
4.2.1	Beschreibung des Rietveld-Verfahrens	35
4.2.2	Vorbereitende Arbeiten	37
4.2.3	Überprüfung der Leistungsfähigkeit	39
4.3	Weitere Untersuchungsmethoden	41
4.3.1	Dichtebestimmung	41
4.3.2	Differenz-Thermoanalyse	41
5	Hochdruck-Präparation von LiSi	44
5.1	Darstellung	44
5.2	Kristallstruktur	45
5.3	Eigenschaften	52
5.4	Diskussion	55
6	Hochdruck-Umwandlungen	57
6.1	Druckumwandlung des MgGa-Strukturtyps (LiGe)	57
6.1.1	Darstellung von HD-LiGe	57
6.1.2	Kristallstruktur von HD-LiGe	57
6.1.2.1	Strukturaufklärung	57
6.1.2.2	Beschreibung der Struktur	60
6.1.3	Eigenschaften von HD-LiGe	64
6.1.4	Diskussion	65
6.2	Druckumwandlung des NaGe-Strukturtyps (NaGe)	69
6.2.1	Darstellung von HD-NaGe	69
6.2.2	Kristallstruktur von HD-NaGe	69
6.2.3	Eigenschaften von HD-NaGe	74
6.2.4	Diskussion	75
6.3	Druckumwandlung des NaSi-Strukturtyps ($\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	77
6.3.1	HD-Experimente mit NaSi	77
6.3.2	Die Phase HD- $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$	77
6.3.2.1	Darstellung	77
6.3.2.2	Kristallstruktur	77
6.3.2.3	Eigenschaften	83
6.3.3	Diskussion	84

III

6.4	Druckumwandlung des KGe-Strukturtyps (KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe).....	86
6.4.1	Darstellung der HD-Phasen	86
6.4.2	Kristallstruktur	86
6.4.2.1	Die einzelnen HD-Phasen	88
6.4.2.1.1	Die Phase HD-KSi.....	88
6.4.2.1.2	Die Phase HD-KGe.....	91
6.4.2.1.3	Die Phase HD-RbSi	94
6.4.2.1.4	Die Phase HD-RbGe	97
6.4.2.1.5	Die Phase HD-CsSi	100
6.4.2.1.6	Die Phase HD-CsGe	103
6.4.2.2	Beschreibung der Struktur von HD-KSi.....	106
6.4.3	Eigenschaften der HD-Phasen	107
6.4.4	Diskussion	109
7	Diskussion der Ergebnisse.....	110
7.1	Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse	110
7.2	Bemerkungen zum Existenzbereich des NaPb-Strukturtyps	112
7.3	Strukturelle Veränderungen bei den Umwandlungen unter hohem Druck.....	117
7.3.1	Die Druck-Koordinationsregel.....	117
7.3.2	Die Druck-Abstands-Regel	118
7.3.3	Die Druck-Homologie-Regel	119
7.3.4	Die Druck-Metallizitäts-Regel.....	120
7.3.5	Weitere Veränderungen.....	121
7.4	Bedeutung und Grenzen der Reflexprofil-Verfeinerung nach dem Rietveld-Verfahren	122
7.5	Ausblick	123
8	Anhang	125
9	Literaturverzeichnis	139

1 Inhaltsübersicht

Temperatur und Druck sind bekanntlich gleichberechtigte Zustandsvariablen. Während feste, flüssige und gasförmige Zintl-Phasen bereits innerhalb großer Temperaturbereiche untersucht wurden, verfügt man nur über sehr spärliche Erkenntnisse darüber, wie sich ihre Eigenschaften bei einer Variation des Druckes ändern. Systematische Untersuchungen fehlen nahezu völlig.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb mit Hochdruck-Untersuchungen an Alkalimonosiliciden und -germaniden.

Handhabung und Verarbeitung der sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Alkalimetalle und ihrer oft noch reaktiveren Verbindungen mit Si und Ge sind schwierig. Daher müssen - als Voraussetzung für den Erfolg der Untersuchungen - sehr hohe Anforderungen an die Experimentiertechniken gestellt werden.

Durch den Einsatz geeigneter Arbeitsmethoden ist es gelungen, Vertreter sämtlicher vier Strukturtypen, in denen die Normaldruck(ND)-Phasen kristallisieren (vgl. Abb. 1), unter Druck umzuwandeln und die bisher unbekannte Verbindung Lithiummonosilicid zu präparieren. Insgesamt konnten neun neue binäre Phasen und eine neue ternäre Phase hergestellt werden.

	Si	Ge
Li	unbekannt	MgGa - Typ
Na	NaSi - Typ	NaGe - Typ
K	KGe - Typ	KGe - Typ
Rb	KGe - Typ	KGe - Typ
Cs	KGe - Typ	KGe - Typ

Abb. 1. Strukturtypen der Alkalimonosilicide und -germanide bei Normaldruck(ND).

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. **KGe-Strukturtyp:** Mit einer Belt-Apparatur lassen sich bei einem Druck von etwa 4 GPa und Temperaturen zwischen 450 und 600°C alle sechs binären Vertreter dieses Strukturtyps (KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe) in Hochdruck(HD)-Phasen überführen.
2. **NaGe-Strukturtyp:** In diesem Strukturtyp kommt bei ND nur NaGe vor. Bei 4 GPa und 450°C wird eine HD-Phase erhalten.
3. **NaSi-Strukturtyp:** Die ternäre Phase $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, die bei ND wie NaSi im NaSi-Typ kristallisiert, läßt sich bei 4 GPa und 500°C ebenfalls umwandeln. Eine HD-Phase von NaSi selbst konnte mit der zur Verfügung stehenden Belt-Apparatur nicht gefaßt werden (vgl. 7.).
4. **MgGa-Strukturtyp:** LiGe bildet bei einem Druck von 4 GPa und einer Temperatur von 500°C eine HD-Phase (vgl. 16.).
5. Alle HD-Phasen lassen sich bei ND metastabil fassen und können mit den üblichen Methoden untersucht werden, wenn sie nach einem Druck-Experiment schnell auf Raumtemperatur abgekühlt werden und anschließend allmählich der Druck entlastet wird.
6. Die HD-Modifikationen der Monosilicide und Monogermanide von K, Rb und Cs, sowie HD-NaGe ^{a)} und HD- $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ sind isotyp und bauen die trigonale NaPb-Struktur auf. Man findet hier als charakteristische Einheiten isolierte Halbmetall-Tetraeder, wie sie ebenfalls vom KGe-, NaGe- und NaSi-Typ her bekannt sind. Damit bleibt das Bauprinzip der ND-Phasen nach der Druck-Umwandlung erhalten. Die isolierten Tetraeder sind aber im NaPb-Typ dichter gepackt.
7. Beim Erhitzen wandeln sich alle HD-Phasen exotherm wieder in die ND-Verbindungen um. Ein Vergleich der Rückumwandlungs-Temperaturen von HD-NaGe (ca. 300°C) und HD- $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (ca. 80°C) läßt vermuten, daß eine eventuelle HD-Phase von NaSi mit NaPb-Struktur bereits bei Raumtemperatur nicht mehr metastabil faßbar ist. Wahrscheinlich ist dies der Grund dafür, weshalb sich NaSi als einzige von allen untersuchten Verbindungen mit einer Belt-Apparatur nicht als "HD-NaSi" abschrecken läßt.

^{a)} Zur leichteren Unterscheidung werden Normaldruck-Phasen durch ein vorangestelltes "ND-" und Hochdruck-Phasen entsprechend mit "HD-" gekennzeichnet.

8. Die röntgenographische Charakterisierung der neuen Phasen erfolgte mit einem rechnergesteuerten Guinier-Pulverdiffraktometer (HUBER G644). Zur Verfeinerung der Strukturparameter wurde das Rietveld-Verfahren benützt, das nach entsprechenden Vorarbeiten jetzt auch auf Röntgendiffraktogramme angewendet werden kann (vgl. 12.).
9. Die Gitterkonstanten und Lageparameter der HD-Phasen mit NaPb-Struktur (tetragonal; $I4_1/acd$; 32 Formeleinheiten in der Elementarzelle) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Zusammenfassung von Gitterkonstanten und Lageparameter der HD-Phasen mit NaPb-Struktur ($N = Si$ oder Ge ; $M = Na, K, Rb$ oder Cs).

Verbindung	Gitterkonstanten		Lageparameter		
	[pm]		32 N in 32(g)	16 M _I in 16(f)	16 M _{II} in 16(e)
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	a = 977.5(4) c = 1592.0(6)	x = 0.0653(2) y = 0.1389(2) z = 0.9304(1)	x = 0.6250(4)	x = 0.8618(8)	
NaGe	a = 984.0(3) c = 1609.6(6)	x = 0.0666(2) y = 0.1366(2) z = 0.9311(1)	x = 0.6249(4)	x = 0.8747(9)	
KSi	a = 1059.5(1) c = 1717.1(2)	x = 0.0626(4) y = 0.1534(4) z = 0.9248(2)	x = 0.6204(2)	x = 0.8548(5)	
KGe	a = 1073.3(1) c = 1743.1(2)	x = 0.0630(4) y = 0.1464(4) z = 0.9269(2)	x = 0.621(1)	x = 0.857(1)	
RbSi	a = 1094.1(3) c = 1777.1(6)	x = 0.061(1) y = 0.152(1) z = 0.921(1)	x = 0.619(1)	x = 0.854(1)	
RbGe	a = 1107.4(3) c = 1800.5(5)	x = 0.062(1) y = 0.150(1) z = 0.925(1)	x = 0.621(1)	x = 0.851(1)	
CsSi	a = 1132.9(1) c = 1839.1(2)	x = 0.053(2) y = 0.161(2) z = 0.923(1)	x = 0.619(1)	x = 0.856(1)	
CsGe	a = 1148.2(1) c = 1864.2(2)	x = 0.059(1) y = 0.155(1) z = 0.925(1)	x = 0.617(1)	x = 0.856(1)	

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

10. Es ist gelungen, die bisher unbekannte binäre Phase Lithiummonosilicid zu präparieren. Dazu wurde ein Gemisch aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si (Verhältnis Li : Si = 1.1 : 1) bei einem Druck von 4 GPa auf etwa 600°C erhitzt.
11. LiSi kristallisiert wie ND-LiGe im MgGa-Typ.
12. Durch Variation der Herstellungsbedingungen für LiSi konnten Einkristalle erhalten werden, deren Größe und Qualität eine Vierkreisdiffraktometer-Messung erlaubten. Damit ist ein direkter Vergleich von Ergebnissen einer Einkristallmessung mit den Resultaten des Rietveld-Pulver-Verfahrens möglich. Die nach beiden Methoden bestimmten kristallographischen Daten sind in Tab. 2 einander gegenübergestellt. Bis auf die x-Parameter der Si-Lage, deren Unterschied geringfügig größer ist als die angegebenen Fehler, ist die Übereinstimmung gut. Das Rietveld-Verfahren ist also unter günstigen Voraussetzungen (Guinier-Diffraktogramme, geringe Absorption der Proben gegenüber Röntgenstrahlung, nicht zu viele freie Strukturparameter) auch mit Röntgenpulverdaten sehr leistungsfähig. Für die Hochdruck-Chemie ist dies von erheblicher Bedeutung, da sich hier häufig keine für Vierkreisdiffraktometer-Messungen geeigneten Einkristalle herstellen lassen.

Tab. 2. Wichtige kristallographische Daten von LiSi: Vergleich der Ergebnisse einer Verfeinerung des Guinier-Pulverdiffraktogramms (nach dem Rietveld-Verfahren) mit den Resultaten einer Einkristallmessung.

	Guinier- Pulvermessung	/	Einkristall- messung
Kristallsystem	tetragonal		
Raumgruppe	I4 ₁ /a		
Gitterkonstanten [pm]	a = 935.3(1) c = 574.3(1)		
Formeleinheiten in der Elementarzelle	16		
Punktlagen	16 Si in 16(f)		
	x = 0.2019(3)	/	x = 0.2028(4)
	y = 0.8604(2)	/	y = 0.8610(4)
	z = 0.1556(3)	/	z = 0.1563(7)
	16 Li in 16(f)		
	x = 0.137(2)	/	x = 0.133(2)
	y = 0.829(2)	/	y = 0.833(3)
	z = 0.697(3)	/	z = 0.695(5)

13. Differenzthermoanalytische Untersuchungen mit anschließender röntgenographischer Produktcharakterisierung zeigen, daß LiSi bei einer Temperatur von $485 \pm 10^\circ\text{C}$ in einer endothermen Reaktion in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si zerfällt. Heizt man weiter auf, so schmilzt das Gemisch schließlich bei $590 \pm 10^\circ\text{C}$ eutektisch. Wegen des endothermen DTA-Signals ist LiSi keine HD-Phase.
14. In der Struktur von LiSi liegt mit 250 pm der bisher längste Si-Si-Abstand vor, der mit modernen Beugungsmethoden in binären Zintl-Phasen nachgewiesen werden konnte.
15. Es ist wahrscheinlich auf diesen ungewöhnlich langen Si-Si-Abstand zurückzuführen, daß LiSi bei ND bisher nicht präpariert werden konnte. Hoher Druck begünstigt die Entstehung dieser Si-Si-Bindung: Bei einer Kompression verringern sich die interatomaren Abstände und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si können in etwa 5 Minuten glatt zu LiSi abreagieren.
Die Bildung von LiSi aus der Schmelze ist bei ND wegen des langen Si-Si-Abstandes offensichtlich kinetisch gehemmt. Über Jahrzehnte hinweg sind deshalb alle Darstellungsversuche anderer Experimentatoren gescheitert, die die Ausgangsstoffe $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si nicht über längere Zeiträume (Wochen, Monate oder eventuell Jahre ?) getempert haben.
16. HD-LiGe kristallisiert in einem bisher unbekannten binären Strukturtyp (HD-LiGe-Typ; vgl. 4.).
17. Im Gegensatz zu den anderen HD-Phasen konnten von HD-LiGe Einkristalle isoliert werden. Aus Drehkristall-, Weißenberg- und Precession-Aufnahmen wurden die Zellmetrik und die Raumgruppe ermittelt, und Patterson- und Fourier-Synthesen führten zu den angenäherten Strukturparametern.
18. Da die Qualität der Einkristalle für eine Vierkreisdiffraktometer-Messung nicht ausreichte, wurden die Strukturparameter von HD-LiGe wieder mit dem Rietveld-Verfahren verfeinert. In Tab. 3 sind die wichtigsten kristallographischen Daten zusammengefaßt.
19. In HD-LiGe bauen zwei- und vierbindige Ge-Atome Schichten aus gewellten Achtringen auf, die in Richtung der c-Achse in der Abfolge ABCDA... gestapelt sind. Gewellte Achtringe findet man als charakteristische Baueinheiten auch in ND-LiGe. Hier sind aber im Unterschied zu HD-LiGe ausschließlich dreibindige Ge-Atome zu einem Raumnetz verknüpft. Während die Zintl-Klemm-Konzeption für ND-LiGe noch gültig ist, kann sie auf die HD-Phase nicht mehr angewendet werden.

Tab. 3. Wichtige kristallographische Daten von HD-LiGe (HD-LiGe-Typ).

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /amd
Gitterkonstanten [pm]	a = 405.29(1) c = 2328.2(3)
Formeleinheiten in der Elementarzelle	12
Punktlagen	4 Ge _I in 4(b) 8 Ge _{II} in 8(e) z = 0.5486(1) 4 Li _I in 4(a) 8 Li _{II} in 8(e) z = 0.713(1)

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

20. In Abb. 2 werden die Strukturen der HD-Alkalimonosilicide und -germanide und der ND-Alkalimonostannide und -plumbide miteinander verglichen.

	Si	Ge	Sn	Pb
Li	MgGa - Typ*	HD-LiGe-Typ	LiSn - Typ	CsCl - Typ**
Na	(NaPb-Typ)***	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ
K	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ
Rb	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ
Cs	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ

* keine HD-Phase

** Hochtemperatur-Modifikation (bei RT: rhomboedrisch verzerrt)

*** vgl. 3. und 7.

Abb. 2. Vergleich der Strukturtypen der Alkalimonosilicide und -germanide (HD-Phasen) mit denen der Monostannide und -plumbide (ND-Phasen).

- Die Monosilicide und -germanide von Na, K, Rb und Cs kristallisieren unter Druck wie die Monostannide und -plumbide bei ND im NaPb-Typ.
- LiSi hat die gleiche Struktur wie ND-LiGe (vgl. Abb. 1).

c. Die Kristallstrukturen von HD-LiGe, ND-LiSn und ND-LiPb sind miteinander verwandt. HD-LiGe ist damit ein bisher fehlendes Glied, mit dem der Zusammenhang zwischen den Strukturen von LiSi, LiGe, LiSn und LiPb (ND-Phasen) hergestellt werden kann.

Unter Druck wird die Kristallchemie der Alkalimonosilicide und -germanide einheitlicher.

21. Berücksichtigt man die HD-Phasen, so erweitert sich der Existenzbereich des NaPb-Typs von 8 (Monostannide und -plumbide von Na, K, Rb und Cs) auf 15 Verbindungen. Bemerkenswerterweise kann die Größe der beteiligten Atome innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Die Radienquotienten $r(M)/r(N)$ (M: Na bis Cs; N: Si bis Pb) nehmen für die bei ND stabilen Stannide und Plumbide Werte zwischen 1.21 und 1.77 an, für die HD-Silicide und -Germanide findet man Verhältnisse von 1.41 bis 2.09.
22. Die hier aufgeklärten HD-Umwandlungen belegen besonders eindrucksvoll die Gültigkeit der Regeln der Hochdruck-Chemie:
 - a. **Druck-Koordinations-Regel:** Alle HD-Phasen sind um 3.4 bis 4.2 % (HD-LiGe: 8.1 %) dichter gepackt als die Ausgangsverbindungen bei ND. Die Druckumwandlung des NaGe- und des KGe-Typs in den NaPb-Typ ist dabei mit einem Anstieg der Koordinationszahlen verbunden (für die Phasen ND-LiGe (MgGa-Typ) und ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} (NaSi-Typ) ist es schwierig, Koordinationszahlen anzugeben).
 - b. **Druck-Abstands-Regel:** Die mittleren interatomaren Abstände werden bei den HD-Umwandlungen mit den Koordinationszahlen größer (Druck-Abstands-Paradoxon).
 - c. **Druck-Metallizitäts-Regel:** Unter Druck verstärken sich die metallischen Eigenschaften von Si und Ge, was sich recht eindrucksvoll am Beispiel der Phase CsSi zeigen läßt: die bei ND rot gefärbte, matte Verbindung (Halbleiter) ist nach einer Druck-Behandlung stahlblau und zeigt metallischen Glanz. Weitere Indizien, die auf eine Zunahme des metallischen Charakters unter Druck hinweisen, finden sich schließlich bei einem Vergleich der Kristallstrukturen.
 - d. **Druck-Homologie-Regel:** Unter Druck bauen die Alkalimonosilicide und -germanide Strukturtypen auf, in denen bei ND die Alkalimetallverbindungen der schwereren Si- und Ge-Homologen Sn und Pb kristallisieren (Ausnahme: LiSi), oder die mit diesen nahe verwandt sind (HD-LiGe).

2 Problemstellung

2.1 Einführung

Seit den bedeutenden Arbeiten von Eduard Zintl und Wilhelm Klemm über die Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Elementen der III. bis VI. Hauptgruppe des Periodensystems (Zintl-Phasen) sind inzwischen mehrere Jahrzehnte vergangen. Daß dieses Forschungsgebiet aber auch heute noch nichts an Aktualität verloren hat, belegt die große Zahl an Veröffentlichungen in jüngster Zeit. Die Modellvorstellung sagt, daß in Zintl-Phasen, bedingt durch relativ große Elektronegativitätsunterschiede, von den unedlen Alkali- oder Erdalkalimetallen Valenzelektronen auf die edleren Reaktionspartner (Metalle oder Halbmetalle der III. bis VI. Hauptgruppe) übertragen werden, die zum Teil recht komplexe, anionische Teilstrukturen aufbauen. Diese Zintl-Anionen prägen als isolierte Baueinheiten, als Ketten, als Bänder, als Schichten oder als Raumnetze die Strukturen in charakteristischer Weise. Dabei findet man nicht selten unterschiedlich große Bruchstücke (Cluster) aus den Elementstrukturen der Metalle oder Halbmetalle wieder. In einer Reihe von Arbeiten sind die Ergebnisse von Strukturuntersuchungen zusammengefaßt (JANZON, SCHÄFER und WEISS, 1970; SCHÄFER, EISENMANN und MÜLLER, 1973; SCHÄFER und EISENMANN, 1981; SCHÄFER, 1985; VON SCHNERING, 1981 und 1985; CORBETT et al., 1975; CORBETT, 1985).

In den letzten Jahren konnte der Kenntnisstand über Zintl-Phasen enorm ausgeweitet werden. Neben Untersuchungen an festen Phasen lieferten Experimente in der Schmelze und in der Gasphase interessante Ergebnisse. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von z.B. VAN DER MAREL et al. (1982 und 1983) und ALBLAS et al. (1983) hingewiesen, in denen u.a. durch Messung der Knight-Verschiebungen von NMR-Signalen belegt werden konnte, daß in bestimmten Fällen Zintl-Anionen bereits im geschmolzenen Zustand vorliegen. Mit Hilfe massenspektrometrischer Untersuchungsmethoden gelang es schließlich MARTIN (1986), sie erstmals in der Gasphase zu beobachten.

Weitere bemerkenswerte Erfolge sind auf die in jüngster Zeit stürmische Entwicklung quantenmechanischer Rechenverfahren zurückzuführen (vgl. BÖHM, RAMIREZ, NESPER und VON SCHNERING, 1985).

Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind systematische Strukturuntersuchungen allerdings nur bei Normaldruck (ND) unter Variation der Temperatur durchgeführt worden. Der Druck, als eine der Temperatur gleichberechtigte Zustands-

variable, wurde weitgehend unberücksichtigt gelassen. Abb. 3 zeigt schematisch, in welchem Druck- und Temperaturbereich die Eigenschaften von Zintl-Phasen erforscht wurden (Schraffur a). Man erkennt, daß bei Drücken größer als etwa 10^5 Pa (1 bar) praktisch keine systematischen Forschungsergebnisse vorliegen; hingegen wurde die Versuchstemperatur in weiten Grenzen variiert.

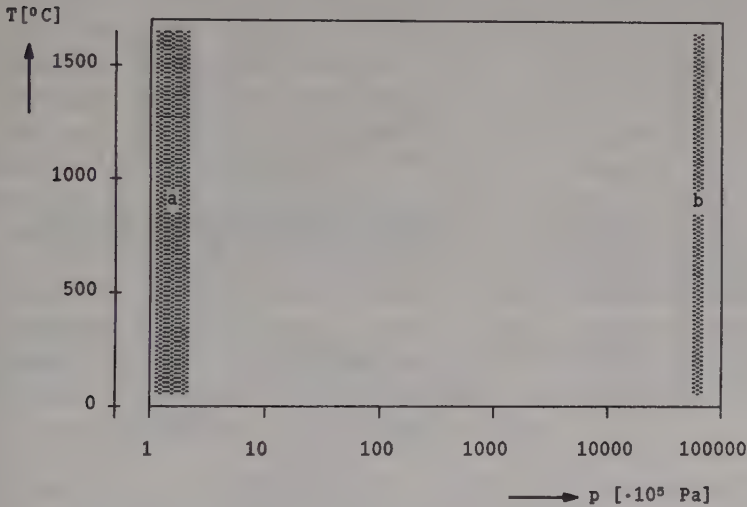


Abb. 3. Druck(p)- und Temperatur(T)-Bereich, der mit einer üblichen Druck-Apparatur (Belt) zugänglich ist (Grenze: etwa $5 \cdot 10^9$ Pa; vgl. Schraffur b). Zintl-Phasen sind bisher fast nur bei Normaldruck unter Variation der Temperatur untersucht worden (vgl. Schraffur a).

2.2 Hochdruck-Untersuchungen an Zintl-Phasen

Eine Reihe von Zintl-Phasen ändert ihre Struktur, wenn der Druck erhöht wird. Von den Disiliciden und Digermaniden der Erdalkalimetalle beispielsweise konnten bei einem Druck von max. 4 GPa (40 kbar) und Temperaturen bis 1200°C insgesamt sechs Hochdruck(HD)-Phasen mit gegenüber den ND-Phasen veränderten Strukturen metastabil bei ND erhalten und untersucht werden (EVERS, 1981). Unter Druck ordnen sich beispielsweise die Halbmetall-Teilstrukturen der Disilicide von Ca, Sr und Ba in charakteristischer Weise um, wobei homonukleare Bindungen gebrochen und neu geknüpft werden müssen. Aus isolierten Halbmetall-Einheiten entstehen Schichtstrukturen und schließ-

Dimension der Halbmetall-Vernetzung

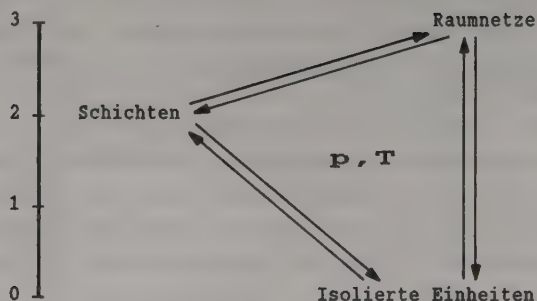


Abb. 4. Möglichkeiten für reversible Übergänge zwischen isolierten Einheiten, Schichten und Raumnetzen dreibindiger Atome bei den Erdalkalidisiliciden bei Variation der Zustandsvariablen Druck und Temperatur (EVERS 1981).

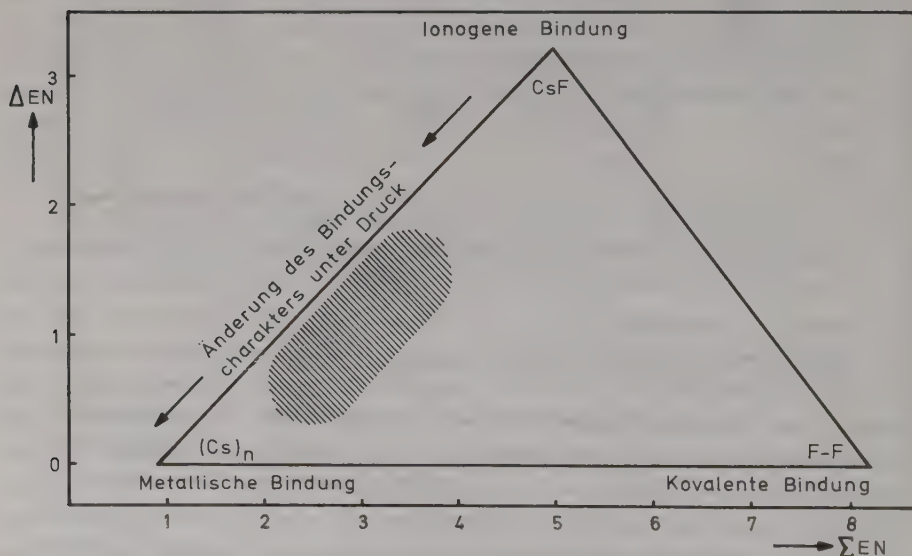


Abb. 5. Elemente oder Verbindungen mit reiner metallischer, ionogener oder kovalenter Bindung als die drei Extremfälle der chemischen Bindung liegen jeweils in einer Ecke eines Dreiecks, das entsteht, wenn man Summe und Differenz der Elektronegativitäten (EN) der beteiligten Atome bildet und gegeneinander aufträgt. Bei geringem kovalenten Bindungscharakter findet man die Zintl-Phasen im Gebiet zwischen metallischer und ionogener Bindung.

lich dreidimensionale Raumnetze (vgl. Abb. 4). Mit diesen Strukturumwandlungen nimmt der metallische Charakter der Phasen zu, und entsprechend ändern sich die physikalischen Eigenschaften.

Es ist also möglich, unter hohem Druck den Bindungscharakter in Zintl-Phasen so weit zu verändern, bis eine Struktur-Umwandlung stattfindet. Dann liegt eine dichtere Packung der Atome vor, die Koordinationszahlen sind angestiegen, und man beobachtet ausgeprägtere metallische Eigenschaften. Abb. 5 soll helfen, den Einfluß des Drucks auf Zintl-Phasen zu verdeutlichen: Geht man davon aus, daß die metallische, die ionogene und die kovalente Bindung jeweils Extremfälle der chemischen Bindung in festen Stoffen sind, so liegen die Zintl-Phasen bei geringen kovalenten Anteilen im Bereich zwischen metallischer und ionogener Bindung. Der in Abb. 5 schraffierte Bereich, der repräsentativ für den Bindungscharakter in Zintl-Phasen ist, verschiebt sich unter Druck zur metallischen Bindung hin.

Schließlich lassen sich durch Variation der Zustandsvariablen Druck und Temperatur die Stabilitätsbereiche polymorpher Phasen festlegen und damit deren Übergänge besser verstehen. Hochdruck-Untersuchungen können auch dazu beitragen, mögliche Mechanismen zu ergründen, über die Elementstrukturen bei der Verbindungsbildung ab- oder umgebaut werden.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, eventuelle Strukturänderungen bei den Monosiliciden und Monogermaniden der Alkalimetalle Li bis Cs in dem mit einer Belt-Apparatur verfügbaren Druck- und Temperaturbereich aufzuspüren. Soweit möglich sollten Hochdruck-Modifikationen präpariert, anschließend charakterisiert und deren Strukturen aufgeklärt werden.

Bei ND sind mit Ausnahme der Phase LiSi alle Alkalimonosilicide und -germanide mit ihren Kristallstrukturen bekannt. Versucht man LiSi durch Zusammenschmelzen von Li und Si darzustellen, so bildet sich eine Si-ärmere Phase ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$) und elementares Silicium bleibt zurück. Ob es möglich ist, LiSi eventuell unter hohem Druck zu präparieren, wurde bisher nicht untersucht.

2.3 Binäre Verbindungen der Alkalimetalle (M) mit den Elementen der IV. Hauptgruppe

2.3.1 Monosilicide MSi und Monogermanide MGe

Von den Alkalimetallen Lithium bis Cäsium sind folgende Monosilicide und Monogermanide bekannt: LiGe, NaSi, NaGe, KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe. Diese Verbindungen kristallisieren in vier verschiedenen Strukturtypen (vgl. Abb. 6).

	Si	Ge
Li	unbekannt	MgGa - Typ
Na	NaSi - Typ	NaGe - Typ
K	KGe - Typ	KGe - Typ
Rb	KGe - Typ	KGe - Typ
Cs	KGe - Typ	KGe - Typ

Abb. 6. Strukturtypen der Alkalimonosilicide und -germanide.

2.3.1.1 Lithium-Silicide und Lithiummonogermanid

Im System Li-Si wurden die Phasen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (NESPER, VON SCHNERING und CURDA, 1986), $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ (VON SCHNERING, NESPER, TEBBE und CURDA, 1980), $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (FRANK, MÜLLER und SCHÄFER, 1975) und $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ (AXEL, SCHÄFER, WEISS, 1966; VON SCHNERING, 1985) gefunden. Lithiummonosilicid ("LiSi") konnte bisher noch nicht hergestellt werden.

Im Li-Ge-System ist das Monogermanid (LiGe) bekannt. Für diese Phase ist die Zintl-Klemm-Konzeption gültig (KLEMM und BUSMANN, 1963; PEARSON, 1964; SCHÄFER und EISENMANN, 1981). Die Ge-Atome, die gemäß der Zintl-Regel formal einfach negativ geladen (Ge^-) und damit dreibindig sind, bauen darin eine Raumnetzstruktur auf (vgl. unten).

LiGe wurde strukturell zuerst von OLEKSIW (1964) untersucht. Danach soll die Phase in der Raumgruppe $I4_1md$ kristallisieren. MENGES, HOPF, SCHÄFER und WEISS (1969) haben einige Jahre später die Struktur vollständig in der Raum-

gruppe I4₁/a aufgeklärt. LiGe ist isotyp mit MgGa. Die MgGa-Struktur wurde bereits 1963 von SCHUBERT, GAUZZI und FRANK beschrieben.

Die Struktur von LiGe

Wichtige kristallographische Daten der Phase LiGe sind in Tab. 4 wiedergegeben. Der Aufbau der Elementarzelle ist aus Abb. 7 ersichtlich (perspektivische ORTEP-Zeichnung; vgl. JOHNSON, 1976).

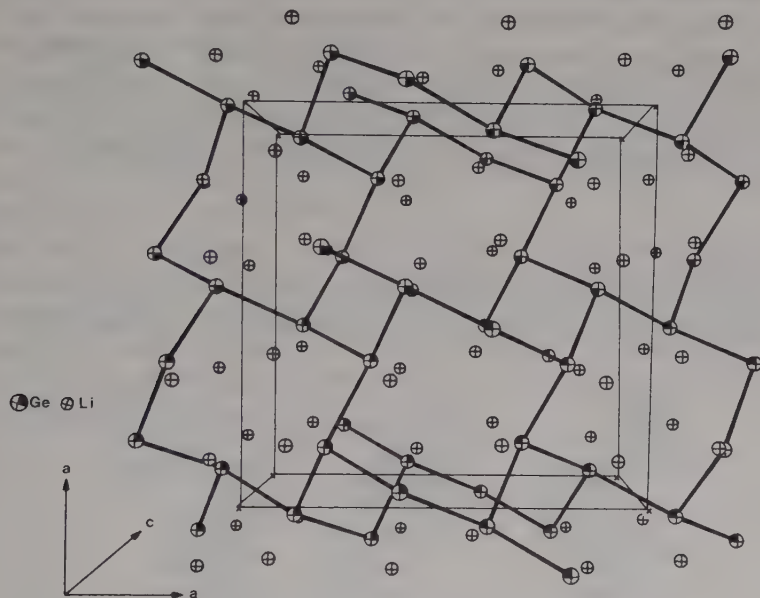


Abb. 7. Perspektivische ORTEP-Zeichnung des MgGa-Typs, in dem LiGe kristallisiert. Blick entlang [001] in die Elementarzelle.

Dreibindige Ge-Atome bauen hier gewellte Achtringe auf. Diese sind über jede zweite Ge-Ge-Bindung mit benachbarten Ge-Achtringen kantenverknüpft. Die verbleibenden vier Kanten sind Bestandteile von 4₁- und 4₃-Schrauben. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionaler Raumnetzverband aus Ge-Atomen. Die Li-Atome befinden sich in den Hohlräumen der Achtringe; jeweils vier Li-Atome sind in Form verzerrter Tetraeder angeordnet.

2.3.1.2 Monosilicide und -germanide von Na, K, Rb und Cs

Erste systematische Untersuchungen der Silicide und Germanide der Alkalimetalle gehen auf HOHMANN (1948) zurück, der die Verbindungen NaSi, NaGe, KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe beschreibt. 1960 gelang es BUSMANN, die Struktur von KGe (KGe-Typ, kubisch) aufzuklären, und er erkannte die Isotypie zwischen KGe und KSi, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe. Ein Jahr später wurden die Kristallstrukturen der sechs isotypen Verbindungen (BUSMANN, 1961) und weitere Untersuchungsergebnisse, wie beispielsweise erste Versuche zum thermischen Abbau der Verbindungen (SCHÄFER und KLEMM, 1961), veröffentlicht. SCHÄFER und KLEMM wiesen 1961 darauf hin, daß die Verbindungen NaSi und NaGe monoklin kristallisieren. Die Kristallstrukturen dieser beiden Phasen wurden schließlich von WITTE und VON SCHNERING (1964) aufgeklärt.

Die KGe-Struktur

KGe kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit 32 Formeleinheiten in der Elementarzelle (BUSMANN, 1961; vgl. Tab. 4). Gemäß der Zintl-Klemm-Kon-

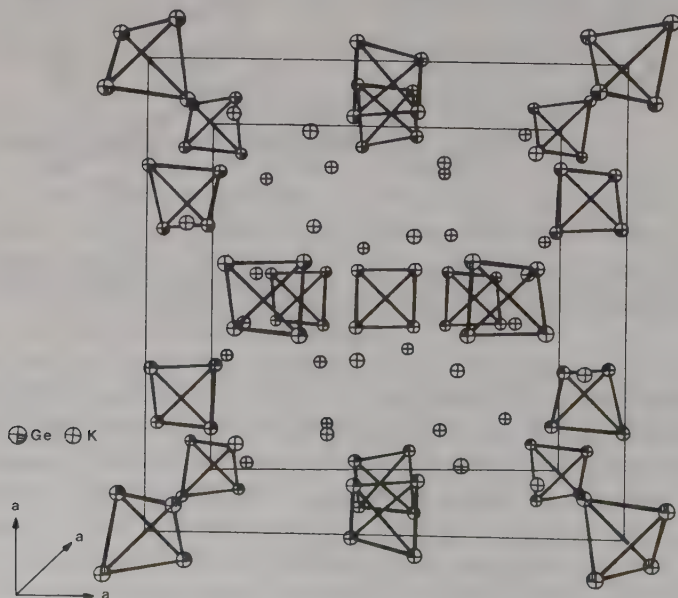


Abb. 8. Perspektivische ORTEP-Zeichnung des KGe-Strukturtyps.

zeption sind wie im LiGe die Ge-Atome formal einfach negativ geladen (Ge^{1-}) und damit wiederum dreibindig. Sie bauen hier, vergleichbar mit dem weißen Phosphor oder dem gelben Arsen aus der V. Hauptgruppe des Periodensystems, isolierte $(\text{Element})_4$ -Tetraeder auf, die charakteristische Bausteine der KGe-Struktur sind. Abb. 8 zeigt die Anordnung der nahezu regulären Ge_4 -Tetraeder und der K-Atome in der Elementarzelle des KGe-Strukturtyps. Man erkennt, daß jeweils vier K-Atome ebenfalls Tetraeder bilden, in denen die kleineren Ge_4 -Tetraeder liegen (vgl. VON SCHNERING und NESPER, 1983).

Die NaSi- und die NaGe-Struktur

Die Zintl-Phasen NaSi und NaGe kristallisieren monoklin (Raumgruppen: $C2/c$ bzw. $P2_1/c$; vgl. Tab. 4) mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle (WITTE und VON SCHNERING, 1964). Wie in der KGe-Struktur bauen Si und Ge isolierte Si_4 - oder Ge_4 -Tetraeder auf. In den Abb. 9 und 10 sind die Elementarzellen beider Strukturtypen wiedergegeben.

Die beiden Strukturtypen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Im Vergleich zur Anordnung der Ge_4 -Tetraeder in NaGe sind die entsprechenden Si_4 -Baueinheiten in NaSi geringfügig um eine Kante verkippt. Eine der zweizähligen Achsen der leicht verzerrten Si_4 -Tetraeder kommt so im Gegensatz zu denen der Ge_4 -Tetraeder in NaGe parallel zur b-Achse des NaSi-Typs zu liegen (vgl. LLANOS, 1984).

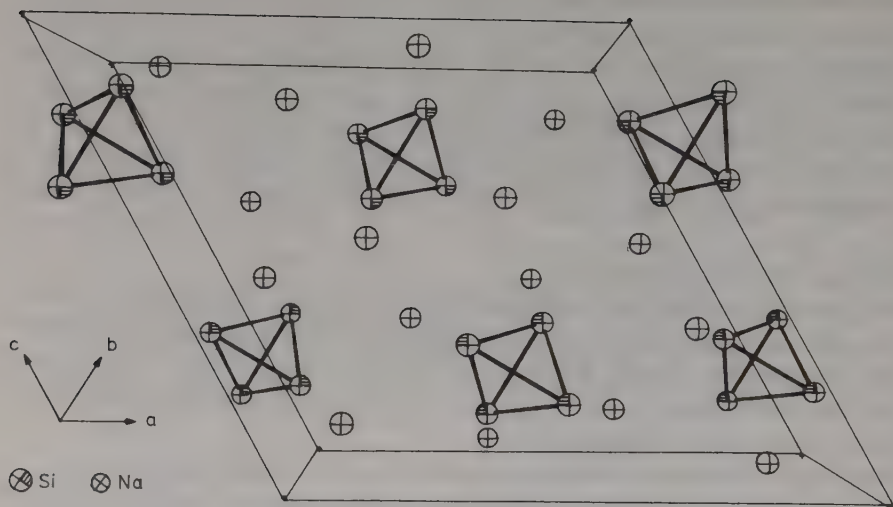


Abb. 9. Perspektivische ORTEP-Zeichnung des NaSi-Strukturtyps. Blick entlang [010].

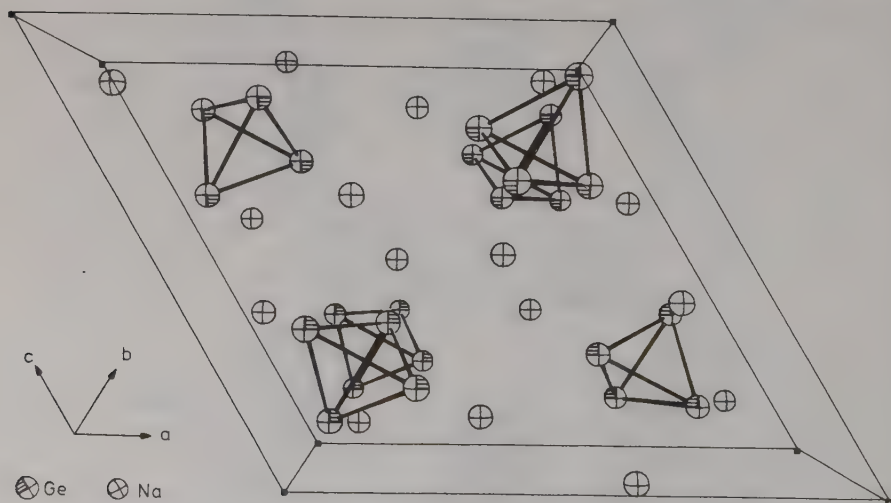


Abb. 10. Perspektivische ORTEP-Zeichnung des NaGe-Strukturtyps. Blick entlang [010].

Tab. 4. Kristallographische Daten von LiGe, KGe, NaSi, NaGe und NaPb (Reihenfolge wie im Text).

	LiGe	KGe *	NaSi	NaGe *	NaPb
Kristallsystem	tetragonal	kubisch	monoklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	I ₄ /a	P $\bar{4}$ 3n	C ₂ /c	P ₂ ₁ /c	I ₄ /acd
Achslängen [pm]	a = 975 (2) c = 578 (2)	a = 1273.4 (1)	a = 1219 b = 655 c = 1118	a = 1237.3 (4) b = 666.8 (3) c = 1149.8 (3)	a = 1058.0 (5) c = 1774.6 (15)
Winkel [°]			β = 119.0	β = 120.21(2)	
Formeleinheiten in der Elementarzelle	16	32	16	16	32
Lagebesetzung	16 Ge in 16(f)	8 Ge _I in 8(e) 24 Ge _{II} in 24(i)	8 Si _I in 8(f) 8 Si _{II} in 8(f)	4 Ge _I in 4(e) 4 Ge _{II} in 4(e) 4 Ge _{IV} in 4(e) 4 Na _I in 4(e) 4 Na _{II} in 4(e) 4 Na _{III} in 4(e) 4 Na _{IV} in 4(e)	32 Pb in 32(g)
Literatur	MENGES, HOPF, SCHÄFER u. WEISS (1969)	BUSMANN (1961)	WITTE und VON SCHNERING (1964)	WITTE und VON SCHNERING (1964)	MARSH und SHOEMAKER (1953)
Anmerkung	MgGa-Typ				

* Zellparameter von KGe und NaGe nach: LLANOS, NESPER und VON SCHNERING (1984). Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

2.3.2 Monostannide MSn und Monoplumbide MPb

Monostannide und Monoplumbide kennt man von allen Alkalimetallen (Li bis Cs). Die Phasen kristallisieren in drei verschiedenen Strukturtypen (vgl. Abb. 11).

	Sn	Pb
Li	LiSn - Typ	CsCl - Typ*
Na	NaPb - Typ	NaPb - Typ
K	NaPb - Typ	NaPb - Typ
Rb	NaPb - Typ	NaPb - Typ
Cs	NaPb - Typ	NaPb - Typ

* HT-Modifikation (vgl. Text)

Abb. 11. Strukturtypen der Alkalimonostannide und -plumbide.

Die Struktur von LiSn wurde von MÜLLER und SCHÄFER (1973) aufgeklärt (LiSn-Typ). Die Phase kristallisiert monoklin (Raumgruppe: P2/m) mit 3 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Für LiSn ist die Zintl-Klemm-Konzeption nicht mehr gültig, da hier vierbindige Sn-Atome gewellte Schichten aufbauen. NOWOTNY erkannte 1941, daß die Phase LiPb im CsCl-Typ kristallisiert. Genauere Untersuchungen von ZALKIN und RAMSEY (1957) führten zu dem Ergebnis, daß bei Raumtemperatur eine geringfügig rhomboedrisch verzerrte Variante der CsCl-Struktur ($\alpha_{rh} = 89.5^\circ$) vorliegt, die bei einer Temperatur von etwa 230°C in den kubischen CsCl-Typ übergeht. Die (formale) hohe Bindigkeit im CsCl-Typ ist ebenfalls nicht mit der Zintl-Regel vereinbar.

Die Zintl-Phasen NaSn, NaPb, KSn, KPb, RbSn, RbPb, CsSn und CsPb kristallisieren schließlich im NaPb-Typ, der 1953 von MARSH und SHOEMAKER aufgeklärt wurde. 11 Jahre später erkannten HEWAIDY, BUSMANN und KLEMM (1964) die Isotypie von KSn, KPb, RbSn, RbPb, CsSn und CsPb mit NaPb und belegten dieses Resultat mit einer Einkristallstrukturanalyse an KSn. Die Struktur von NaSn bestimmten 1977 MÜLLER und VOLK. Diese Verbindung bildet ebenfalls den NaPb-Typ aus.

Die NaPb-Struktur

Wie in der KGe-, NaSi- und NaGe-Struktur findet man in der Zintl-Phase NaPb isolierte Tetraeder (Pb_4) als charakteristische Baueinheiten. Abb. 12 zeigt die Anordnung der Tetraeder und der Na-Atome in der tetragonalen Elementarzelle (Raumgruppe: $I4_1/acd$). Die kristallographischen Daten von NaPb sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

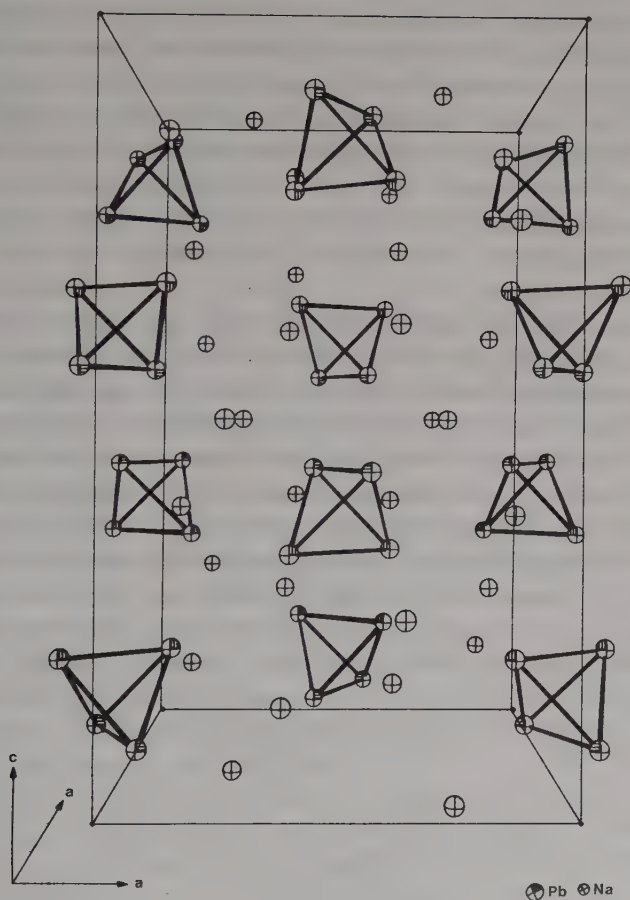


Abb. 12. Perspektivische ORTEP-Zeichnung des NaPb-Strukturtyps; Blick entlang $[010]$.

3 Herstellung der Normaldruck- und Hochdruck-Phasen MSi und MGe

3.1 Präparation der Normaldruck-Phasen MSi und MGe

3.1.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Alkalimetallmonosilicide und -germanide können wegen ihrer außerordentlich hohen Reaktivität gegenüber Luft und Feuchtigkeit nur unter sorgfältig gereinigtem Schutzgas hergestellt und gehandhabt werden. Beim Arbeiten mit Lithiummetall und dessen Verbindungen muß zusätzlich Stickstoff ausgeschlossen werden. Die Qualität der Silicide und Germanide und damit der Erfolg der experimentellen Arbeit hängen stark von der Reinheit der Inertgasatmosphäre ab. Mit den Alkalimetallen und ihren reaktiven Verbindungen wurde deshalb nur in einer mit sauberem und trockenem Argon gefüllten Glove-Box experimentiert (vgl. 3.1.2.1).

Man erhält die einzelnen Normaldruck-Phasen, indem das jeweilige Alkalimetall mit der entsprechenden Menge an Si oder Ge zusammengeschmolzen wird. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Alkalimetalle im Temperaturbereich zwischen ca. 550°C und 850°C, in dem die Schmelzpunkte der Verbindungen liegen, bereits einen recht hohen Dampfdruck haben (vgl. Tab. 5). Zweckmäßigerweise werden die Silicide und Germanide der Alkalimetalle deshalb in dicht verschließbaren Metalltiegeln hergestellt (vgl. 3.1.2.2), die dem sich aufbauenden Metaldampfdruck standhalten. Die Phasen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und LiGe können wegen ihrer noch relativ niedrigen Schmelztemperaturen von 597°C und 540°C und des vergleichsweise geringen Dampfdrucks von Li alternativ durch Schmelzen im Hochfrequenz-Schwebeboot (vgl. 3.1.2.3) hergestellt werden.

Tab. 5. Siedepunkte der Alkalimetalle bei ND ($p = 1.013 \cdot 10^5$ Pa) nach WEAST (1977/78).

Alkalimetall	Li	Na	K	Rb	Cs
Siedepunkt [°C]	1372	892	774	679	690

3.1.2 Geräte

3.1.2.1 Glove-Box und Gasreinigungssystem

Für die Arbeiten mit den reaktiven Alkalimetallphasen stand eine Glove-Box (Mecaplex GB 4000) mit einem Volumen von etwa 350 l zur Verfügung, die evakuiert und mit Schutzgas gefüllt werden kann. Über zwei Schleusen unterschiedlicher Größe können Präparate und Arbeitsgeräte bei Bedarf ein- oder ausgeschleust werden. Die Glove-Box selbst ist mit Argon gefüllt, das ständig von eindiffundierenden Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasser gereinigt werden muß. Dazu wird das Argon mit Hilfe von ölfreien Kompressoren umgewälzt und die Fremdgase durch verschiedene Gasreinigungssysteme entfernt (vgl. EVERS, 1981).

In der ersten Reinigungseinheit wird das Inertgas von Wasser und Sauerstoff befreit, indem es mit einer Umwälzrate von etwa 1.7 m³/h durch Edelstahlzylinder geleitet wird, die jeweils mit einigen Kilogramm Molekularsieb (500 pm) oder Oxisorb (Cr(II) auf Silicagel) gefüllt sind. Mindestens einmal am Tag wird das vom Molekularsieb adsorbierte Wasser durch Ausheizen im Vakuum entfernt und das durch den Sauerstoff oxidierte Oxisorb mit Formiergas (70% N₂ u. 30% H₂) bei 350°C wieder reduziert. Um einen kontinuierlichen Betrieb aufrechterhalten zu können, sind zwei Kolonnensysteme mit Molekularsieb und Oxisorb installiert, zwischen denen umgeschaltet werden kann.

Das Argon kann zusätzlich durch ein Edelstahlrohr geleitet werden, in dem sich glühende Titanspäne (Temperatur: 900°C) befinden. Heißes Titan gettet Stickstoff zum Nitrid, Sauerstoff zum Oxid, Wasserstoff zum Hydrid und Kohlenwasserstoffe zum Carbid und Hydrid.

Schließlich befindet sich in der Glove-Box ein Gefäß mit etwa 300 ml flüssiger Kalium-Natrium-Legierung. Ein zweiter in der Kammer aufgestellter Kompressor pumpt ständig Argon durch die Legierung. Der Wasser- und Sauerstoffgehalt des Schutzgases wird so noch weiter erniedrigt.

Bei hohen Ansprüchen an die Reinheit der Inertgasatmosphäre muß die K-Na-Legierung mehrmals am Tag von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden, die die wirksame Oberfläche der Legierung verringern.

Eine 6-V-Glühlampe mit einem Loch (Durchmesser: ca. 2 mm) im Glaskolben dient dazu, die Qualität der Inertgasatmosphäre in der Glove-Box abzuschätzen. Bei einer Brenndauer von einer Woche werden Fremdgasanteile in der Größenordnung von 1 ppm Wasser und 1 ppm Sauerstoff angenommen (EVERS, 1981). Unter guten Bedingungen beträgt die durchschnittliche Brenndauer der Lampe ein bis zwei Wochen.

Bei einem Lufteinbruch in das Inertgassystem brennt das Lämpchen sofort durch. Da sich die Na-K-Legierung bei Kontakt mit Luft entzünden würde, wird von einem automatischen Überwachungssystem (Konzeption und Bau: L. FRANK und G. SEITL) augenblicklich optischer und akustischer Alarm ausgelöst, sobald die Glühlampe erlischt. Gleichzeitig wird die Temperatur der Legierung ständig kontrolliert und angezeigt. Ein Temperaturanstieg über einen einstellbaren Wert hinaus führt ebenfalls sofort zu einer Alarmmeldung.

3.1.2.2 Schmelztiegel

Für die Herstellung der Alkalimetallsilicide und -germanide wurden verschraubbare Eisengefäße mit einem Molybdän-Tiegel (mit Deckel) als Einsatz verwendet. Abb. 13 zeigt den Aufbau dieser Tiegel. Diese Materialien erwiesen sich unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen als ausreichend inert: In

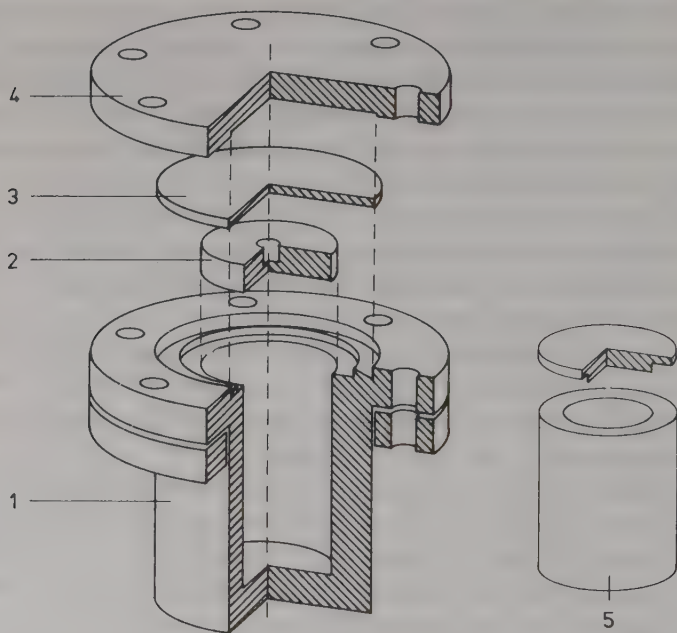


Abb. 13. Schematische Zeichnung des Schmelztiegels (mit Mo-Tiegel).
(1: Eisentiegel; 2: Eisenscheibe; 3: Cu-Dichtung; 4: Tiegeldeckel;
5: Mo-Tiegel mit Deckel).

KSi wurden bei einer Analyse mit Hilfe eines Atomabsorptions-Spektrometers in Graphitrohrtechnik weniger als 50 ppm Fe gemessen und in LiGe lagen die Cu-Verunreinigungen unter der Nachweisgrenze eines Flammen-Atomabsorptions-Spektrometers, die mit etwa 50 ppm angegeben wird. Die Edukte wurden in den Mo-Tiegel (5) eingewogen und mit diesem in das Eisenbömbchen (1) gestellt. Eine maßhaltig gefertigte Eisenscheibe (2), die auf den Mo-Tiegel geschoben wird, gewährleistet dessen festen Sitz im Eisentiegel und verhindert ein unbeabsichtigtes Verrutschen des Mo-Deckels. Als Dichtung wird eine Weichkupfer-Scheibe (3) auf eine um die Tiegelöffnung verlaufende Schneidkante gelegt: Beim Verschrauben des Eisendeckels (4) drückt sich der Schneidflansch in das Kupfer ein, und der Gefäßinhalt wird dicht abgeschlossen. Mit der Kupferdichtung können diese Tiegel bis zu einer Temperatur von etwa 900°C verwendet werden.

Um zu verhindern, daß die Eisenbömbchen bei den erforderlichen Synthesetemperaturen von über 550°C korrodieren, wurden sie in einem evakuierbaren Ofen mit Molybdän-Heizband im Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Pa) auf die erforderliche Temperatur aufgeheizt. Darüber hinaus ermöglichte es der Vakuumofen, die Eisentiegel vor Gebrauch im Hochvakuum bei einer Temperatur von 800 bis 850°C durch Ausheizen zu entgasen.

3.1.2.3 Hochfrequenz-Schwebeboot

Wegen des im Vergleich zu den schwereren Alkalimetallen deutlich niedrigeren Dampfdrucks von Lithium (vgl. WEAST, 1977/78), können Silicide und Germanide dieses Elements einfacher in induktiv beheizten, wassergekühlten Metalltiegeln synthetisiert werden. Die Bedingung für die Verwendbarkeit dieser Methode, ein spezifischer elektrischer Widerstand der Probe von kleiner als 0.1 Ωcm , um Hochfrequenz(HF)-Energie einkoppeln zu können, ist beim Li erfüllt (EVERS, 1981). Abb. 14 zeigt die Versuchsanordnung ("Schwebeboot"). Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß intermetallische Phasen praktisch ohne Berührung mit dem Tiegelmateriel ("quasi-tiegelfrei") geschmolzen werden können. Infolge des relativ großen elektrischen Widerstands an der Berührungsfläche der Probe mit dem Tiegel werden nämlich im HF-Feld sowohl im metallisch leitenden Präparat als auch im Tiegel Ströme hoher Stromstärke induziert, die aber gemäß der Lenzschen Regel entgegengesetzte Richtung haben und die Probe über der Tiegeloberfläche schweben lassen. Das geschmolzene Produkt bewegt sich dabei wie ein Wassertropfen auf einer heißen Herdplatte. Reaktionen mit dem Tiegelmateriel sind auf diese Weise ausgeschlossen. Bei

einer massenspektrometrischen Spurenanalyse von im Schwebboot hergestellten Siliciden der Erdalkalimetalle, die sogar einen höheren Schmelzpunkt als die hier beschriebenen Verbindungen besitzen, wurde 1 ppm Cu gefunden (EVERS, 1981).

Wesentlicher Bestandteil des Schwebeboots ist ein wassergekühlter Kupfertiegel (1), der über die Kühlwasserzu- und -ableitung (3) mit einem CF63-Doppelflansch (6) verbunden ist. Ein CF63-Blindflansch (7) und ein einseitig zugeschmolzenes Quarzrohr (4), das über einen Schachtelhalm mit Kovar an einen weiteren CF63-Flansch (5) angeschmolzen ist, ergänzen die Apparatur. Durch die CF-Flanschverbindungen ist ein dichter Verschluss des Schwebeboots gewährleistet, und es ist so möglich, intermetallische Phasen unter Schutzgas zu schmelzen. Die HF-Spule (2), die an einen HF-Generator mit einer Leistung von 8 kW angeschlossen ist, wird von außen über das Quarzrohr geschoben.

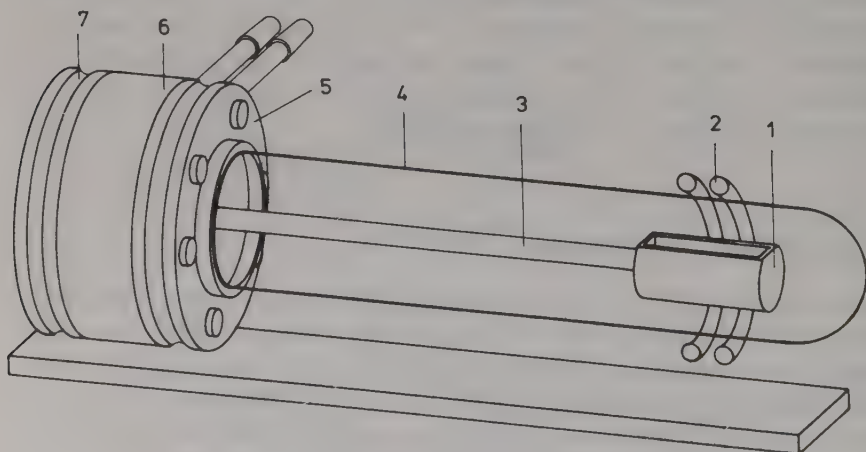


Abb. 14. Schematische Zeichnung des Hochfrequenz-Schwebeboots.
(1: Cu-Tiegel; 2: HF-Spule; 3: Zu- und Ableitung für Kühlwasser;
4: Quarzrohr; 5: CF63-Flansch; 6: CF63-Doppelflansch; 7: CF63-
Blindflansch).

3.1.3 Arbeitstechnik

Alle ND-Phasen wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente synthetisiert. Tab. 6 informiert über Reinheiten, Bezugsquellen und Lieferformen der für die Präparation verwendeten Elemente.

Tab. 6. *Reinheiten, Bezugsquellen und Lieferformen der verwendeten Alkalimetalle und von Si und Ge.*

Element	Reinheit	Bezugsquelle	Lieferform	Bemerkungen
Li	m3N	Ventron	Stangen in Mineralöl	Die Stangen/Stücke wurden entölt, eventuell anhaftende Oxid- oder Nitrid-Schichten (Li) entfernt und bis zum Gebrauch in Schliff-Ampullen in der Glove-Box unter Argon aufbewahrt.
Na	p.A.	Merck	Stangen in Mineralöl	
K	ca. 2N	Degussa	Stücke in Mineralöl	
Rb	m2N+	Ventron	evakuierte Ampullen	Die Ampullen wurden in der Glove-Box unter Argon geöffnet und gelagert.
Cs	ca. 4N	Chemetall	evakuierte Ampullen	
Si	Halbleiterqualität	Wacker	Stücke	
Ge	Halbleiterqualität 50 Qcm	Ventron	Stücke	

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Lithiumverbindung LiGe und ein Phasengemisch aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si mit der Summenformel " $\text{Li}_{12}\text{Si}_{12}$ " (" LiSi ") hergestellt (vgl. 5.1). Die Synthesen erfolgten aus den bereits oben genannten Gründen wahlweise in Eisentiegeln oder im Schwebboot. Bei beiden Verfahren erhält man Produkte von vergleichbarer Qualität. Um Abdampfverlusten Rechnung zu tragen, wurde ein Li-Überschuß von 2 bis 3 Atom-% eingesetzt, der in Vorversuchen durch Zurückwiegen der Reguli auf einer Halbmikrowaage bestimmt wurde.

Tab. 7. Experimentelle Daten: Herstellung der ND-Phase von LiGe und einer Mischung aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si (vgl. Text).

Phase	Synthesetemperatur [°C] *	Zellparameter [pm]	Aussehen	Bemerkungen
LiSi**	850 - 880		metallisch glänzend, silberweiß	Um Li-Verluste bei einer HD-Umwandlung auszugleichen, muß der Li-Überschuß auf 10 Atom-% erhöht werden.
LiGe	650 - 670	a = 976.4(3) c = 578.7(3)	metallisch glänzend, silberweiß	

* bei der Präparation im Eisentiegel.

** vgl. Text.

Tab. 8. Experimentelle Daten: Herstellung der ND-Phasen MSi und MGe (M = Na, K, Rb und Cs).

Phase	Synthesetemperatur [°C]	Aussehen	Achslängen [pm] (Winkel [°])
NaSi	700 - 750	silbergrau bis bleigrau	a = 1217.0(4) b = 653.5(3) c = 1118.1(4) β = 118.8(1)
$\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$	750 - 850	silbergrau bis bleigrau	a = 1222.4(4) b = 659.9(3) c = 1121.6(5) β = 118.6(1)
NaGe	740 - 780	silbergrau bis bleigrau	a = 1235.1(4) b = 664.6(4) c = 1146.6(4) β = 120.2(1)
KSi	780 - 810	silbergrau bis bleigrau	a = 1260.4(2)
KGe	750 - 770	silbergrau bis bleigrau	a = 1276.8(2)
RbSi	700 - 720	matt hellgrau bis bleigrau	a = 1303.3(4)
RbGe	690 - 710	matt hellgrau bis bleigrau	a = 1320.0(4)
CsSi	690 - 710	Pulver: rot; kompakte Stücke: dunkelblau mit rötlichem Glanz.	a = 1349.1(4)
CsGe	670 - 690	silbergrau bis bleigrau	a = 1364.7(4)

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

Monosilicide und -germanide von Na, K, Rb und Cs wurden nur in Eisentiegeln präpariert. Um phasenreine Verbindungen zu erhalten, wurde das Alkalimetall mit einem Überschuß von 2 bis 7 Atom-% eingewogen. Das Hochfrequenz-Schwebeboot konnte nicht verwendet werden, weil aufgrund der relativ hohen Dampfdrücke der genannten Alkalimetalle den Abdampfverlusten beim Schmelzen selbst durch eine Mehreinwaage nicht mehr kontrolliert entgegengewirkt werden kann. Alle Phasen waren metallisch glänzend. Stücke mit blanker Oberfläche zeigten allerdings innerhalb von Minuten Anlauffarben. Für die Experimente unter hohem Druck wurden die Verbindungen ohne zusätzliches Tempern eingesetzt.

Die Herstellungsbedingungen für die Alkalimetallphasen sind in den Tab. 7 und 8 zusammengefaßt.

3.2 Präparation der Hochdruck-Phasen MSi und MGe

3.2.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Für die Herstellung von Hochdruck(HD)-Phasen stand eine Belt-Apparatur zur Verfügung, die es gestattete, bis zu einem statischen Druck von 4 GPa bei Temperaturen bis etwa 1200°C zu arbeiten.

Leider sind bei der verwendeten Belt-Apparatur Untersuchungen unter lasten-dem Druck experimentell sehr aufwendig. Es ist wesentlich einfacher zu ver-suchen, eine HD-Phase metastabil bei Normaldruck (ND) zu fassen (zu "quen-chen"). Dazu wird nach einem HD-Versuch zuerst die Heizung abgeschaltet und, sobald die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, der Druck allmählich entlastet. Gelingt es auf diese Weise nicht, eine HD-Verbindung "abzu-schrecken", kann daraus allerdings nicht abgeleitet werden, daß unter Druck keine Umwandlung erfolgte: Neben der Lage des thermodynamischen Gleichge-wichts, die darüber entscheidet, ob die Bildung einer HD-Phase unter den gegebenen Versuchsbedingungen prinzipiell möglich ist, spielt die Kinetik der Druck-Umwandlung eine entscheidende Rolle. Ist die Aktivierungsenergie (E_A) bei Raumtemperatur für die Rückreaktion in die thermodynamisch stabile ND-Phase nicht genügend groß, so entzieht sich eine HD-Phase ihrem Nachweis, da sie sich bei Druckentlastung wieder in die bei ND stabile Verbindung umwandelt (vgl. Abb. 15).

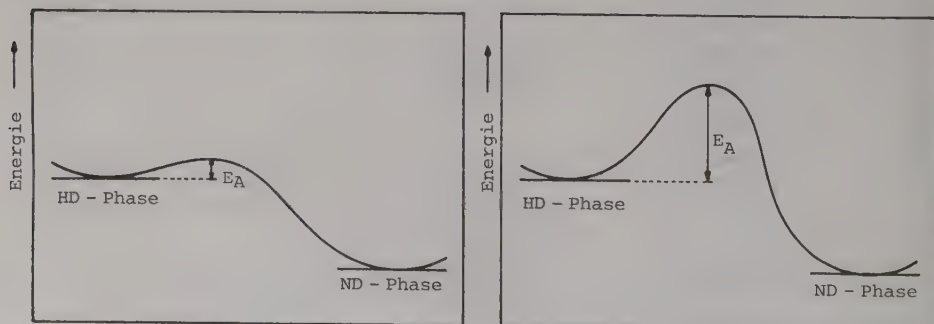


Abb. 15. Hochdruck(HD)-Phasen können bei Normaldruck (ND) und Raumtemperatur metastabil gefaßt werden, wenn die Aktivierungsenergie für die Rückumwandlung in die bei ND thermodynamisch stabile Phase genügend groß ist.

Links: Bei kleiner Aktivierungsenergie (E_A) ist die HD-Phase bei ND nicht metastabil haltbar.

Rechts: Bei großer Aktivierungsenergie (E_A) ist die HD-Phase bei ND metastabil haltbar.

In diesem Zusammenhang ist es auch theoretisch denkbar - wenngleich nur selten beobachtet -, daß eine erfolgreich abgeschreckte Phase nicht mit der identisch ist, die tatsächlich unter dem angewendeten hohen Druck gebildet wurde. Es ist grundsätzlich immer möglich, daß die Rückumwandlung in die ND-Phase über eine oder mehrere Zwischenstufen erfolgt, von denen zufällig eine bei ND und Raumtemperatur ausreichend inert ist.

In dieser Arbeit wird immer dann von einer HD-Phase gesprochen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Die HD-Phase muß dichter gepackt sein als die ND-Verbindung, aus der sie präpariert wurde.
2. Erhitzt man die HD-Phase bei ND, so muß sich in einer exothermen Reaktion die thermodynamisch stabile ND-Phase zurückbilden.

3.2.2 Belt-Apparatur

Abb. 16 zeigt den Aufbau der verwendeten Belt-Apparatur (RANGE und LEEB, 1975; vgl. auch HALL, 1960 und 1980): Sie besteht aus zwei konischen Hartmetallstempeln (WC mit etwa 5% Co) und einer passenden Hartmetallmatrize (vgl. 1 und 2 in Abb. 16). Aufgeschrumpfte chrom-vanadium-legierte Stahlgürtel (engl. belt) abgestufter Härte stützen die Hartmetallteile während des Pressens. Ohne den dadurch erzeugten Gegendruck wäre die enorme Materialbelastung bei den Druck-Experimenten selbst für die Hartmetallteile zu hoch. Die für einen Arbeitsdruck von 4 GPa (40 kbar) benötigte Preßlast von etwa 70-80 t wird mit einer 270-t-Viersäulenpresse erzeugt, zwischen deren Stempeln sich die Belt-Apparatur befindet.

Während eines Druck-Experiments verhindern Pyrophyllit-Konen (3), die vorher über die beiden Stempel geschoben wurden, eine direkte Berührung der Hartmetallteile von Stempel und Matrize. Gleichzeitig verhält sich polykristalliner Pyrophyllit aufgrund seines Schichtaufbaus unter Druck quasi-isostatisch (die Schichten in der Silicatstruktur können relativ leicht gegeneinander verschoben werden), was für eine quasi-hydrostatische Druckübertragung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die eigentliche Probe befindet sich daher in einem Druckeinsatz (4), der zum großen Teil ebenfalls aus Pyrophyllit besteht (Pyrophyllit-Hohlzylinder; vgl. Abb. 17) und den Raum in der Matrize zwischen den beiden Stempeln ausfüllt.

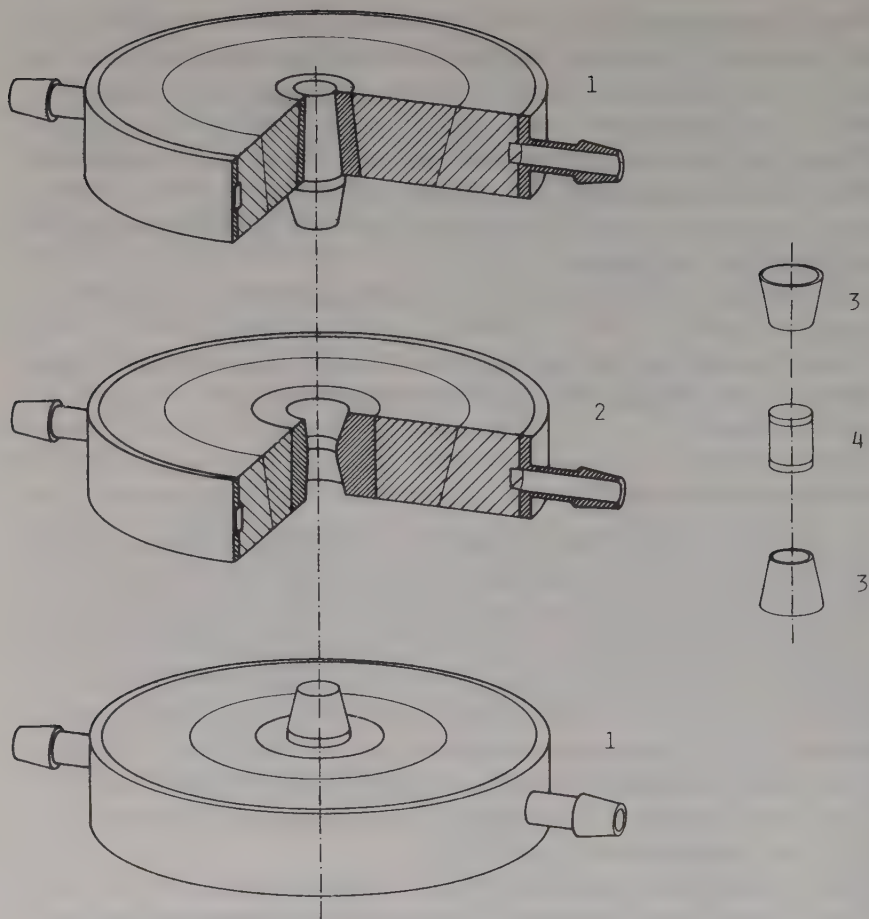


Abb. 16. Schematische Zeichnung der Belt-Apparatur.

(1: Stempe; 2: Matrize; 3: Pyrophyllit-Konus; 4: Druck-Einsatz).

Der Druck-Einsatz:

Ein Bornitrid-Tiegel mit Deckel (2 und 3; nutzbares Volumen: ca. 40 mm³) im Pyrophyllit-Hohlzylinder (1) dient dazu, die Probe aufzunehmen (vgl. Abb. 17). Zusätzlich ist ein Graphitröhrchen (4) eingeschoben, welches zusammen mit zwei Graphitdeckeln (5), die das Röhrchen auf beiden Seiten abschließen, für die Beheizung des Probenraums (Widerstandsheizung) benötigt wird. Zwei Korundscheiben (8) zwischen den Stempeln und dem Graphitzylinder und der den Probenraum ausfüllende Pyrophyllit verhindern dabei eine Wärmeübertra-

gung auf die Hartmetallteile der Belt-Apparatur. Zusätzlich können Stempel und Matrize mit Wasser gekühlt werden. Die Eisenringe (7) und Molybdän-Scheiben (6) dienen als Zuleitungen für den benötigten Heizstrom von 150 bis 250 A, der mit einem Niederspannungs-Transformator erzeugt wird und unter einer Spannung von 2 bis 3 V an den beiden Stempeln anliegt.

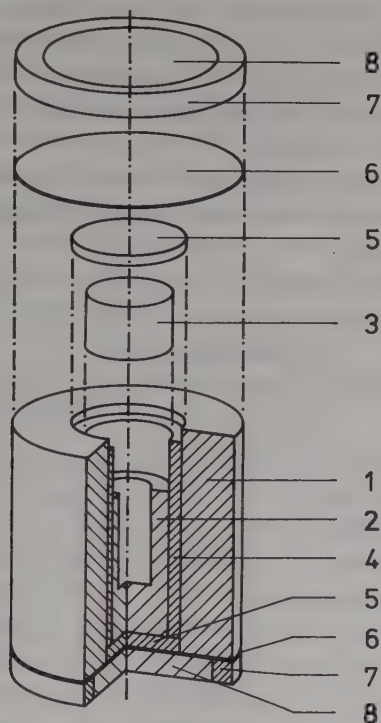


Abb. 17. Aufbau des "Druck-Einsatzes" der Belt-Apparatur.
 (1: Pyrophyllit-Hohlzylinder; 2: Bornitrid-Tiegel; 3: Bornitrid-Deckel;
 4: Graphit-Hohlzylinder; 5: Graphit-Scheibe; 6: Molybdän-Blech;
 7: Eisen-Ring; 8: Korund-Scheibe).

3.2.3 Arbeitstechnik

Voraussetzung für eine erfolgreiche Druck-Präparation der reaktiven Alkalimetallmonosilicide und -germanide ist, daß alle Einzelteile eines Belt-Druck-Einsatzes maßhaltig gearbeitet sind und ohne Spielraum ineinandergeschoben werden können. Nur so kann ein Luftkontakt der Präparate während der Justierarbeiten an der Belt-Apparatur ausgeschlossen werden. Bei den Li-Verbindungen wurden alternativ zu den BN-Tiegeln auch Fe- und Mo-Tiegel für die HD-Umwandlungen verwendet.

In Tab. 9 sind die Versuchsbedingungen zusammengefaßt, unter denen die in dieser Arbeit beschriebenen HD-Phasen präpariert wurden.

Tab. 9. Versuchsbedingungen für die Präparationen bei hohen Drücken.

Phase	<u>Präparationsbedingungen</u>		
	Druck [GPa]	Temperatur [°C]	Zeitdauer [min]
LiSi *	ca. 4	600 ± 50	5 - 10
LiGe	ca. 4	500 ± 50	5 - 10
NaGe	2 - 4	450 ± 50	20
KSi	ca. 4	500 ± 50	20
KGe	2 - 4	500 ± 50	20
RbSi	ca. 4	600 ± 50	20
RbGe	ca. 4	500 ± 50	20
CsSi	ca. 4	600 ± 50	20
CsGe	ca. 4	600 ± 50	20

* vgl. 3.1.3.

4 Charakterisierung der Normaldruck- und Hochdruck-Phasen MSi und MGe

4.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

4.1.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Röntgenbeugungsmethoden dienten dazu, die ND-Phasen der Alkalimetallverbindungen und die Produkte von Hochdruck-Präparationen zu charakterisieren. Die Präparate konnten dafür nur in sorgfältig abgeschmolzenen Markröhrchen eingesetzt werden (Die Röhrchen wurden in der Glove-Box gefüllt, mit Siliconfett verschlossen und nach dem Ausschleusen sofort abgeschmolzen; eine zusätzliche Versiegelung mit Picein gewährleistete einen dichten Abschluß). Pulveruntersuchungen an den Röntgenstrahlung stark absorbierenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumphasen wurden mit Molybdänstrahlung durchgeführt, bei den Lithium- und Natriumverbindungen wurde Kupferstrahlung verwendet.

4.1.2 Beschreibung der Methoden

Untersuchungen mit rechnergesteuertem Guinier-Diffraktometer

Für Röntgenpulveruntersuchungen diente ein rechnergesteuertes Guinier-Pulverdiffraktometer der Firma HUBER DIFFRAKTIONSTECHNIK (Modell: G644), bei dem anstelle der sonst üblichen Flachpräparate Probenkapillaren gemessen werden. Damit muß zwar die Absorption der Proben gegenüber Röntgenstrahlung berücksichtigt werden, aber die anderen Vorteile der Guinier-Methode - hohe Monochromasie der Röntgenstrahlung durch die Verwendung von Quarz-Monochromatoren und die auf dem Fokussierungsprinzip von Seemann-Bohlin beruhende gute Auflösung - bleiben erhalten. Von den verschiedenen möglichen Aufnahmestellungen des Diffraktometers wurde die Technik der asymmetrischen Durchstrahlung gewählt (der Winkel zwischen der Röntgenstrahlachse und der Verbindungslinie Fokalkreismittelpunkt/Präparat beträgt 45°). Diffraktogramme können dabei im Bereich von $0^\circ \leq \Theta \leq 53^\circ$ aufgenommen werden. Wegen des Einsatzes eines Personal-Computers (HP-86B) für die Diffraktometer-Ansteuerung und die Sammlung und Verarbeitung der gemessenen Intensitätsdaten ergeben sich Besonderheiten: Vom Computer können die Meßdaten nur in digitalisierter Form verarbeitet werden. Deshalb wird das Diffraktometer von einem Schrittmotor angetrieben, der das Zählrohr nicht kontinuierlich bewegen, sondern nur schrittweise auf einen bestimmten Θ -Wert positionieren kann (mit einer Genauigkeit von $\Theta > 0.01^\circ$; vgl. dazu HUBER Manual zum Guinier-Dif-

fraktometer 644). Um ein Diffraktogramm aufzunehmen, wird deshalb der gesamte Θ -Bereich in kleinen Schritten abgefahren, wobei nach jeder Positionierung die Zählrate registriert wird. In Tab. 10 sind die Voreinstellungen zusammengefaßt, die typischerweise verwendet wurden.

Tab. 10. Gewählte Voreinstellungen für Guinier-Diffraktometer-Messungen der untersuchten Alkaliverbindungen.

Strahlung	MoK α ^{b)}	CuK α_1
Θ -Bereich [°]	2 - 22	5 - 50
Schrittweite [°]	0.01	0.01 - 0.02
Zählzeiten [s]	30 - 200	30 - 100

Die erhaltenen Guinier-Diffraktogramme werden in Form der gemessenen Zählraten (Impulse/s) zusammen mit dem Θ -Bereich und der Schrittweite automatisch auf Diskette gespeichert, von der sie jederzeit wieder abgerufen werden können.

Einkristallmethoden

Einkristalle ließen sich bisher nur bei den unter hohem Druck präparierten Lithium-Phasen isolieren. Aus Hochdruck-Proben der Monosilicide und -germanide der schwereren Alkalimetalle konnten trotz wiederholter Versuche unter Variation der Präparationsbedingungen keine Kristalle ausreichender Qualität gewonnen werden.

Von den verfügbaren Einkristallen wurden Drehkristall-, Weissenberg- und Precession-Aufnahmen angefertigt.

^{b)} Mit dem Quarz-Monochromator (Huber Präzisions-Monochromator, Modell: 611, Fokussierung nach Johann) für Mo-Strahlung konnten die MoK α_2 -Anteile nicht vollständig ausgeblendet werden; der Restanteil an MoK α_2 -Strahlung betrug etwa 10 %.

4.2 Reflexprofil-Analyse der Guinier-Pulverdiffraktogramme nach dem Rietveld-Verfahren

4.2.1 Beschreibung des Rietveld-Verfahrens

Die mit dem Guinier-Pulverdiffraktometer gewonnenen, digitalisierten Meßdaten ermöglichen es, die Reflexprofil-Verfeinerungsmethode für Pulverdaten nach RIETVELD (1969) anzuwenden. Dafür stand das Rietveld-Programm in einer von YOUNG und WILES (1982) überarbeiteten Version zur Verfügung, die an der Cyber 175 der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, implementiert wurde (vgl. EVERS, OEHLINGER, SEXTL und BECKER, 1987). Die Version DBW 3.2 ist von YOUNG und WILES auf die Verwendung von Röntgendaten hin erweitert worden (vgl. auch YOUNG, MACKIE und VON DREELE, 1977).

Bei der Rietveld-Methode werden die Parameter einer Kristallstruktur verfeinert, indem errechnete Reflexprofile an die in einem Diffraktogramm beobachteten Profile angepaßt werden. In der ursprünglichen, für die Auswertung von Neutronen-Diffraktogrammen konzipierten Programmversion wird das Reflexprofil durch eine Gauß-Kurve angenähert, deren Halbwertsbreite (HW) entsprechend Gleichung (1) als Funktion vom Streuwinkel Θ verändert wird:

$$HW^2 = U \tan^2\Theta + V \tan\Theta + W \quad (1)$$

U, V und W werden als Halbwertsbreiten-Parameter bezeichnet (RIETVELD, 1969), die ebenfalls verfeinert werden.

Es hat sich herausgestellt, daß Röntgen-Reflexprofile langsamer abfallen, als es die Gauß-Funktion fordert. Die Profilform wird deshalb besser mit einer modifizierten Lorentz-Funktion beschrieben (vgl. YOUNG und WILES, 1982), obwohl auch hier Einschränkungen bezüglich der Verwendbarkeit gemacht werden (vgl. WILLIS, 1982; CHEETHAM, 1987).

Kennt man die angenäherte Profil-Funktion, so ist es auch möglich, sich überlagernde Reflexe für die Verfeinerung zu verwenden. Das Programm errechnet dazu aus den Gitterkonstanten und der Röntgen-Wellenlänge die Positionen von allen beobachtbaren Interferenzen. Mit Hilfe einer Summation über die Profile aller Reflexe, die sich überschneiden, gelingt die Anpassung schlecht aufgelöster Diffraktogramm-Bereiche.

Über die Profil-Funktion können von allen Linien die Intensitäten und schließlich unter Berücksichtigung von u.a. dem Lorentz-, Polarisations- und Absorptionsfaktor die Strukturfaktoren errechnet werden. Mit den üblichen Rechenverfahren lassen sich daraus strukturelle Daten bestimmen.

Im Programm wird zwischen strukturellen und instrumentellen Parametern unterschieden (vgl. auch YOUNG und WILES, 1981). In Tab. 11 sind die aus beiden Parameter-Gruppen verfeinerbaren Größen aufgeführt.

Tab. 11. Mit dem Rietveld-Programm verfeinerbare Parameter.

Strukturelle Parameter	Instrumentelle Parameter
Gitterkonstanten (Achsen, Winkel)	Diffraktometer-Nullpunkt
Positionsparameter	Halbwertsbreiten-Parameter U,V,W
Thermische Parameter	Skalierungsfaktor
Besetzungszahlen	Profil-Asymmetrie-Parameter
Bevorzugte Orientierung	Untergrund-Verlauf

Verfeinert wird (RIETVELD, 1969), indem die Größe NR minimiert wird, die entsprechend Gleichung (2) gleich der gewichteten Summe über die Quadrate aller Differenzen aus beobachteten ($y_i(\text{obs})$) und berechneten ($y_i(\text{calc})$) Intensitätswerten (beim i-ten Schritt) des mit konstanter Schrittweite aufgenommenen Pulver-Diffraktogramms ist:

$$NR = \sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \quad (2)$$

Dem in (2) auftretenden Gewichtungsfaktor w_i wird der reziproke Wert der Varianz σ_i^2 zugeordnet.

Als Maß für die Güte einer Anpassung werden vom Programm drei verschiedene "R-Faktoren" errechnet (vgl. YOUNG und MACKIE, 1980; YOUNG und WILES, 1981): Es wird zwischen dem ungewichteten (R_p), dem gewichteten (R_w) und dem Bragg'schen R-Wert (R_b) unterschieden, die gemäß den Gleichungen (3) bis (5) definiert sind (c = Skalierungsfaktor):

$$R_p = 100 \sum |y_i(\text{obs}) - (1/c) y_i(\text{calc})| / \sum y_i(\text{obs}) \quad (3)$$

$$R_w = 100 \{ \sum w_i [y_i(\text{obs}) - (1/c) y_i(\text{calc})]^2 / \sum w_i [y_i(\text{obs})]^2 \}^{1/2} \quad (4)$$

$$R_b = 100 \sum |I_b(\text{"obs"}) - I_b(\text{calc})| / \sum I_b(\text{"obs"}) \quad (5)$$

Für die Kalkulation von R_b werden die Bragg'schen Reflexintensitäten herangezogen, die in der Regel nur selten direkt beobachtet werden ($I_b(\text{"obs"})$): beobachtete Reflexintensität; $I_b(\text{calc})$: berechnete Reflexintensität). Hier werden die

errechneten Intensitätsverhältnisse benützt, um im Falle von Überlappungen Einzelreflex-Intensitäten zu bestimmen.

Dem gewichteten R-Faktor (R_w) kommt die größte statistische Bedeutung zu. In der Literatur wird aber bevorzugt die Qualität einer Verfeinerung an der Größe des R_p -Faktors gemessen.

Schließlich sollte noch angemerkt werden, daß insbesondere die Beträge der R_w - und R_p -Faktoren auch von der Festlegung des Untergrunds vor einer Verfeinerung abhängen (vgl. 4.2.2). Die absolute Größe aller drei R-Werte wird zudem vom Reflex-Untergrund-Verhältnis beeinflußt. Wenn beispielsweise infolge Röntgenfluoreszenz der Untergrund in einem Diffraktogramm recht hoch ist und im Vergleich dazu die Reflex-Intensitäten eher schwach sind, so errechnen sich zu niedrige R-Faktoren (vgl. S. 94 und S. 97).

4.2.2 Vorbereitende Arbeiten

Bevor das Rietveld-Programm eingesetzt werden konnte, bedurfte es folgender Vorbereitungen:

1. Die Rietveld-Version von YOUNG und WILES (1982) verwendet Lorentz(L)- und Polarisations(P)-Faktoren üblicher $\Theta/2\Theta$ -Pulverdiffraktometer. Um das Programm für die Meßdaten eines Guinier-Diffraktometers nützen zu können, mußte die Gleichung für die Berechnung des PL-Produkts abgeändert und zusätzlich ein geometrischer Faktor (G) berücksichtigt werden. Dazu wurden die Ausdrücke (6) bis (8) benützt, wobei Θ_M den Beugungswinkel des Quarz-Monochromators und β den Einfallswinkel zwischen Strahlung und Präparat angeben (vgl. NEFF, 1962; D'EYE und WAIT, 1960):

$$P = [1 + \cos^2(2\Theta) \cdot \cos^2(2\Theta_M)] / [1 + \cos^2(2\Theta_M)] \quad (6)$$

$$L = 1 / [\sin^2\Theta \cdot \cos\Theta] \quad (7)$$

$$G = 1 / [\cos(2\Theta - \beta)] \quad (\text{mit } \beta = 45^\circ) \quad (8)$$

2. Die den registrierten Impulsraten zugeordneten Θ -Werte wurden unter Verwendung eines externen Standards korrigiert. Dazu stand Reinst-Germanium ($a = 565.75$ pm, vgl. WEAST, 1977/78) mit einem spezifischen Widerstand von $50 \Omega\text{-cm}$ zur Verfügung (vgl. Tab. 6). Abb. 18 zeigt eine für $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung typische Eichkurve.
3. Um die Absorption gegenüber Röntgenstrahlung gering zu halten, wurden die Proben in Kapillaren mit einem Durchmesser von 0.2 bis 0.3 mm gemessen.

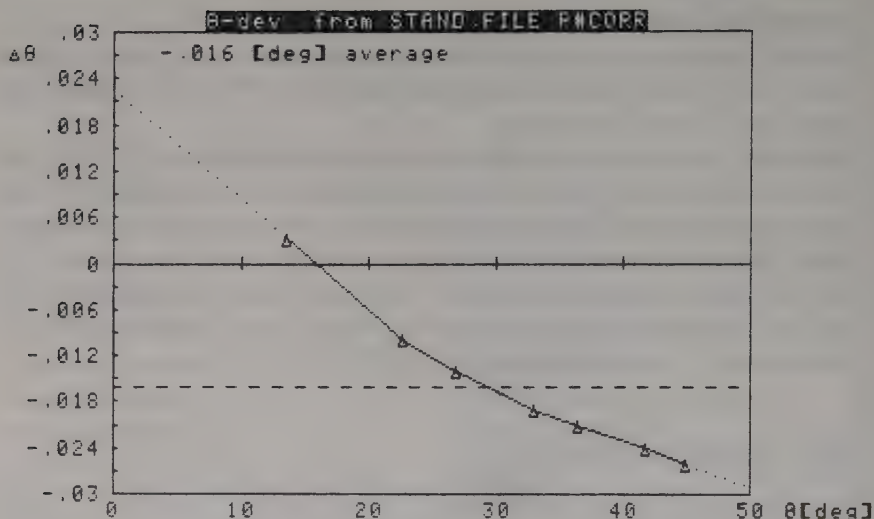


Abb. 18. Typische Eichkurve für die θ -Korrektur; erstellt mit Programmsystem zum Guinier-Diffraktometer G644 der Fa. HUBER Diffraktionstechnik (für $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

Alle Datensätze wurden bezüglich der Absorption korrigiert (SAGEL, 1958; INTERNATIONAL TABLES, 1969).

4. Die exakte Bestimmung von Reflexintensitäten mit der Rietveld-Methode setzt voraus, daß der Untergrundverlauf in den Pulverdiffraktogrammen genau festgelegt wird. Dazu wurden mit einem speziellen Zeichenprogramm bei ausreichender Vergrößerung geeignete Punkte aus den Untergrundbereichen ausgewählt, zwischen denen linear interpoliert wurde.

Will man die Rietveld-Methode erfolgreich anwenden, so ist es Bedingung, daß die Diffraktogramme von guter Qualität sind. Eine schlechte Auflösung oder ein stark verrauschter Untergrund manifestieren sich erfahrungsgemäß in Resultaten, die mit relativ großen Fehlern behaftet sind. Aus diesem Grund wurden nur Guinier-Diffraktogramme ausgewertet, die mit einer Zählzeit von mindestens 60 Sekunden bei einem Inkrement von $\theta = 0.01^\circ$ ($\theta = 0.02^\circ$ bei Hochtemperatur-Experimenten) aufgenommen wurden. Die Gesamtmeßzeit für eine Probe beträgt bei diesen Einstellungen mehrere Tage und die Anzahl der Meßwerte errechnet sich für 1° in θ zu 100 (50).

4.2.3 Überprüfung der Leistungsfähigkeit

Um die Zuverlässigkeit der Rietveld-Methode zu überprüfen, wurden die Strukturen von einigen bekannten Verbindungen verfeinert und die Daten mit den Ergebnissen von Einkristalluntersuchungen verglichen.

Die im Abschnitt 5.2 beschriebene Strukturbestimmung von LiSi ist ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Rietveld-Methode. Da sich hier Einkristalle isolieren ließen, konnte parallel zur Pulververfeinerung eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind auf S. 47 einander gegenübergestellt.

Tab. 12. Kristallographische Daten von ND-LiGe: Vergleich der Ergebnisse einer Verfeinerung des Guinier-Pulverdiffraktogramms (nach dem Rietveld-Verfahren) mit den Resultaten aus Einkristallmessungen (MgGa-Typ; Raumgruppe $I4_1/a$; 16 Formeleinheiten in der tetragonalen Elementarzelle).

	Guinier-Pulvermessung	Einkristall-Messungen	
	Verfeinerung nach dem Rietveld-Verfahren	Vierkreisdiffraktometermessung *	Photographische Messung mit visueller Auswertung **
Datenmaterial	1750 Meßpunkte ($16^\circ < 2\theta < 86^\circ$)	308 unabhängige Reflexe	4 Schichten (hk1, hk2, hk3 u. hk4)
R-Werte	$R_w = 11.9 \%$ $R_p = 8.8 \%$ $R_B = 3.4 \%$	$R_w = 7.9 \%$ (isotrop) $R_w = 7.8 \%$ (anisotrop)	$R = 11.9 \%$
Gitterkonstanten [pm]	$a = 976.4$ (3) $c = 578.7$ (3) $a/c = 1.69$	$a = 981.0$ (3) $c = 580.7$ (2) $a/c = 1.69$	$a = 975$ (2) $c = 578$ (2) $a/c = 1.69$
Lageparameter	$x = 0.1977$ (5) $y = 0.8582$ (5) $z = 0.1433$ (7)	$x = 0.1982$ (2) $y = 0.8574$ (3) $z = 0.1426$ (4)	$x = 0.199$ $y = 0.856$ $z = 0.144$
16 Ge in 16(f)	$x = 0.125$ (5) $y = 0.830$ (6) $z = 0.674$ (8)	$x = 0.131$ (5) $y = 0.826$ (5) $z = 0.674$ (8)	$x = 0.150$ $y = 0.850$ $z = 0.695$

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

* GRÜTTNER (1982).

** MENGES, HOPF, SCHAFFER und WEISS (1969).

Tab. 12 enthält die Resultate einer Verfeinerung der Struktur von LiGe (ND-Phase). Die Parameter des MgGa-Strukturtyps, in dem LiGe kristallisiert, wur-

den nach der Rietveld-Methode verfeinert. Zum Vergleich sind die kristallographischen Daten von GRÜTTNER (1982) und von MENGES, HOPF, SCHÄFER und WEISS (1969) ebenfalls angegeben, die nach einer Vierkreisdiffraktometer-Messung (Grüttner) und nach visueller Abschätzung von Reflexintensitäten auf Weissenberg- und Precession-Aufnahmen (Menges et. al.; ohne Absorptionskorrektur und ohne Berücksichtigung eines Temperaturfaktors) errechnet wurden. Die Lageparameter stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Koordinaten von GRÜTTNER (1982) überein.

Erfahrungsgemäß sind die Fehlergrenzen zu niedrig, die das Rietveld-Programm errechnet. Sie liegen in diesem Beispiel etwa in der gleichen Größenordnung wie die der Einkristallmessung von GRÜTTNER (1982). Der Ermittlung dieser Werte wird anscheinend die große Anzahl an Einzelmeßwerten zugrunde gelegt, aus denen sich das Pulver-Diffraktogramm zusammensetzt. Aber diese Meßdaten haben nicht die gleiche Aussagekraft wie die entsprechende Anzahl unabhängig gemessener Reflexe einer Einkristallstrukturanalyse. Die tatsächlichen Fehler sind daher sicherlich um etwa den Faktor 2 größer als angegeben.

Abb. 21 (vgl. S. 48) zeigt zum Vergleich das beobachtete und berechnete Diffraktogramm von LiGe. Die Intensität ist in Impulsen pro Sekunde ("Counts") aufgetragen. Dünne Markierungen in einem zusätzlichen Kasten direkt über der Abszisseneinteilung kennzeichnen die errechneten Reflexpositionen. Unter den Diffraktogrammen ist in einem mit "YOBS-YCALC" bezeichneten Bildausschnitt die Differenz-"Kurve" wiedergegeben, die man erhält, wenn von den beobachteten die errechneten Intensitätsdaten subtrahiert werden.

4.3 Weitere Untersuchungsmethoden

4.3.1 Dichtebestimmung

Die Dichten der HD-Phasen wurden pyknometrisch bestimmt. Als Sperrflüssigkeit diente über Kaliumschnitzel getrocknetes p-Xylol.

Eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode - für geringe Substanzmengen das Verfahren der Wahl - konnte nur bei der Phase LiSi angewendet werden. Für die anderen Verbindungen sind keine geeigneten Flüssigkeiten verfügbar (mit Ausnahme von KSi mit etwa 1.8 g/cm^3 liegen alle anderen Dichten über 2.8 g/cm^3). Eventuell in Frage kommende Mischungen halogener Kohlenwasserstoffe können nicht verwendet werden, da sie mit den Phasen mehr oder weniger schnell reagieren.

4.3.2 Differenz-Thermoanalyse

Hochdruck-Phasen sind bei ND thermodynamisch instabil (vgl. 3.2.1). Erhitzt man eine HD-Verbindung bei ND, so wandelt sie sich in die ND-Phase zurück, aus der sie hergestellt wurde. Zur Feststellung der dabei auftretenden Wärmestönungen wurde das Verfahren der Differenz-Thermoanalyse (DTA) angewendet. Es stand dafür eine DTA-Apparatur der Firma Linseis GmbH zur Verfügung, die aus einem Steuergerät L70/1768, einem Ofen L62/091 und zwei Temperaturfühlern L62/40 besteht. Wegen der hohen Reaktivität der Alkalimetallverbindungen war es notwendig, die Phasen in sauberem Argon aufzuheizen. Um dieser Forderung gerecht zu werden, wurde eine speziell zu diesem Zweck umkonstruierte Meßanordnung verwendet, die in Abb. 19 gezeigt wird. Zwei kleine Ta-Tiegelchen (1) dienen dazu, Probe und Referenzsubstanz ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) aufzunehmen. Sie befinden sich zusammen mit den DTA-Fühlern (2), auf die sie gesteckt werden, in einem einseitig zugeschmolzenen Quarzrohr (4), dessen offenes Ende in einem Kleinflansch (5) endet. Das Quarzrohr ist auf ein T-Stück (6) aufgesetzt, in dem die Halterung (3) für die DTA-Fühler befestigt ist und in dessen unterem Ende (7) vakuumdichte Spannungs-Durchführungen eingearbeitet sind, an denen beim Betrieb der DTA die Thermospannungen abgegriffen werden können. Die verbleibende Öffnung des T-Stücks (8) kann an einen Hochvakuumpumpestand angeschlossen werden. Es ist so möglich, bei Bedarf den Probenraum zu evakuieren und mit Schutzgas zu füllen. Mit einem Zugschieber (9) kann die Meßanordnung vakuumdicht verschlossen werden, um beispielsweise nach Lösen der Verbindung zum Pumpstand und Ausstecken des Steuerkabels in die Glove-Box eingeschleust werden zu können. Auf diese Weise

kommen die Proben beim Einfüllen in die Ta-Tiegel und während des Aufheizens in der DTA nur mit gereinigtem Argon in Berührung. Ein Luftkontakt ist ausgeschlossen. Zum Aufheizen von Probe und Referenz wird der DTA-Ofen über das Quarzrohr geschoben.

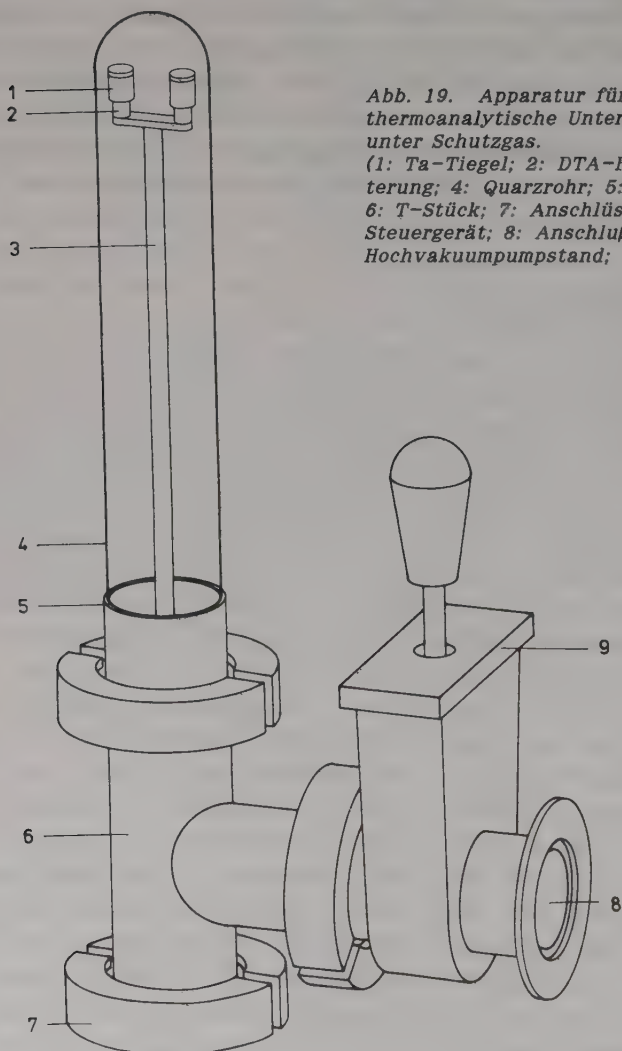


Abb. 19. Apparatur für differenzthermoanalytische Untersuchungen unter Schutzgas.

(1: Ta-Tiegel; 2: DTA-Fühler; 3: Halterung; 4: Quarzrohr; 5: Kleinflansch; 6: T-Stück; 7: Anschlüsse für DTA-Steuergerät; 8: Anschlußmöglichkeit für Hochvakuum pumpstand; 9: Zugschieber).

Alle HD-Proben wurden mit einer Heizrate von 20 K/min aufgeheizt und nach dem Erreichen der Endtemperatur sofort wieder abgekühlt. Anschließend wurden die Produkte röntgenographisch untersucht. Die Einwaagen lagen in der Größenordnung von 25 bis 50 mg.

Bei den HD-Proben konnten beim Erhitzen exotherme Peaks registriert werden, während beim Abkühlen keine Enthalpie-Effekte mehr festgestellt wurden. Für eine quantitative Auswertung der Thermogramme wurde die Apparatur geeicht, indem die Schmelzenthalpien verschiedener Metalle bestimmt und die Resultate mit tabellierten Werten verglichen wurden (WEAST, 1977/78). Der in Abb. 20 wiedergegebenen Eichkurve können in Abhängigkeit von der Temperatur die Enthalpien pro cm^2 Peakfläche entnommen werden.

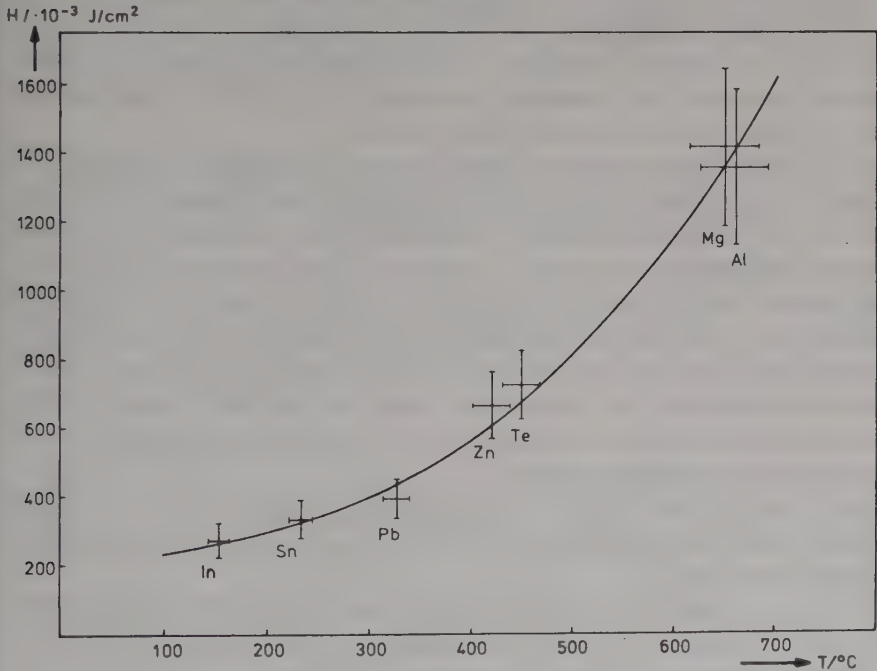


Abb. 20. Eichkurve für die DTA-Apparatur (erhalten aus den Schmelzenthalpien der Elemente In, Sn, Pb, Zn, Te, Mg und Al).

5 Hochdruck-Präparation von LiSi

5.1 Darstellung

Mit Ausnahme einer Verbindung der Zusammensetzung LiSi sind von allen Alkalimetallen Monosilicide und -germanide bekannt (vgl. S. 12). Versuche, LiSi zu präparieren, sind bislang gescheitert. Als Reaktionsprodukt kann man nach dem Zusammenschmelzen eines stöchiometrischen Gemisches aus Li und Si neben nicht umgesetztem Si die Verbindung $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ identifizieren.

Beim Versuch, die Phase LiSi in der Belt-Apparatur herzustellen, konnte bei einem Druck von 4 GPa und einer Temperatur von $600 \pm 50^\circ\text{C}$ nach einer Heizzeit von 5 bis 10 Minuten (in BN- oder Mo-Tiegeln) eine Phase abgeschreckt werden, die das in Abb. 22 wiedergegebene Diffraktogramm liefert. Abb. 21 zeigt zum Vergleich das Diffraktogramm von LiGe. Es fällt auf, daß die Abfolge der Reflexe und deren Intensitäten in beiden Fällen vergleichbar sind. Tatsächlich läßt sich die hergestellte Verbindung wie ND-LiGe tetragonal im MgGa-Typ indizieren. Die Verbindungen sind isotyp.

Um LiSi phasenrein zu erhalten, erwies sich ein Li-Überschuß von etwa 10 Atom-% in der beim HD-Experiment eingesetzten $\text{Li}_{12}\text{Si}_7/\text{Si}$ -Mischung (Zusammensetzung: " $\text{Li}_{1.1}\text{Si}$ ") als günstig. Unterschreitet man diesen Wert, so findet man im Diffraktogramm Reflexe von freiem Si, bei zu großem Li-Angebot ist das Produkt noch mit $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ verunreinigt. Berücksichtigt man diese Bedingung, können im Produkt röntgenographisch keine Fremdphasen festgestellt werden. Wahrscheinlich muß das überschüssige Li Verluste während der Hochdruck-Umwandlung ausgleichen. Die Ursache dafür könnte die hohe Beweglichkeit von Li bei der Reaktionstemperatur von etwa 600°C sein, die eine Diffusion aus dem Reaktionstiegel ermöglichen könnte.

Durch Variation der Experimentierbedingungen (4 GPa und 700 bis 800°C) konnten schließlich Einkristalle gefunden und unter Argon in Markröhrchen eingeschmolzen werden.

Drehkristall-, Weißenberg- und Precession-Aufnahmen zeigten, daß die Qualität der Einkristalle für eine Vierkreis-Diffraktometer-Messung ausreichte. Außerdem bestätigte sich die völlige Isotypie zu ND-LiGe.

5.2 Kristallstruktur

Rietveld-Verfeinerung:

Die ersten strukturellen Daten für LiSi wurden mit der Rietveld-Methode gewonnen, wobei als Ausgangswerte die Daten von ND-LiGe dienten. Wegen der relativ geringen Absorptionskorrektur ($\mu \cdot r = 0.58$) erschien es sinnvoll, auch die Lagebesetzungszahl von Li freizugeben. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von LiSi sind in Tab. 14 den Resultaten der Einkristallmessung (siehe unten) und zum Vergleich nochmals den Strukturdaten von ND-LiGe gegenübergestellt. Abb. 22 zeigt das beobachtete und das nach der Rietveld-Methode berechnete Guinier-Diffraktogramm, sowie den Differenzplot. Im Anhang (vgl. 8) sind für LiSi die berechneten $1/d^2$ -Werte zusammen mit den beobachteten und berechneten Reflexintensitäten angegeben. Bei zusammenfallenden Reflexen wurden die einzelnen $I_{\text{obs.}}$ -Werte mit Hilfe der errechneten Intensitätsverhältnisse bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse

Einzelheiten zur Vierkreisdiffraktometer-Messung können in Tab. 13 und die Ergebnisse in Tab. 14 nachgelesen werden (Anisotrope Temperaturfaktoren: vgl. Tab. 15).

Die Struktur wurde ausgehend von den Koordinaten für ND-LiGe verfeinert. Für die Strukturrechnung stand das Programm SHELXTL (Rev. 4.1 vom August 1983) zur Verfügung. Die Atomformfaktoren für Li und Si wurden den International Tables entnommen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Beide Struktur-Verfeinerungen wurden unabhängig voneinander durchgeführt, wobei aber die Resultate der Pulvermessung zwei Monate früher vorlagen als die Ergebnisse der Einkristallmessung. Die nach beiden Methoden erhaltenen Lageparameter (vgl. Tab. 14) stimmen bis auf den x-Parameter der Si-Lage, der geringfügig außerhalb der Fehlergrenze liegt, überein, was nochmals die Leistungsfähigkeit des Programms von YOUNG und WILES (1982) belegt (vgl. 4.2.3).

Beim Vergleich der Gitterkonstanten von LiSi und LiGe fällt auf, daß sich das a/c-Achsenverhältnis geändert hat. Während die a-Achse gegenüber LiGe um etwa 40 pm kürzer ist, sind die c-Achsen von beiden Phasen nahezu gleich lang. Entsprechend sind in LiSi die z-Lageparameter deutlich größer geworden. Die im Unterschied zu Germanium kürzeren Bindungsabstände von Silicium

machen sich also fast nur in der a-Achse des tetragonalen MgGa-Strukturtyps bemerkbar.

Tab. 13. Einkristallmessung: Kristalldaten von LiSi (MgGa-Typ).

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a
Gitterkonstanten	s. Tab. 14
Formeleinheiten pro Elementarzelle	16
Lagen	16 Si in 16(f); 16 Li in 16(f)
Kristallform	Quader ohne gut ausgebildete Flächen Abmessungen: ca. 0.5 x 0.5 x 0.25 mm ³
Meßgerät	Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (Modell: R3m)
Strahlung	CuK α (Ni-Filter)
Meßbereich	0° < θ < 57°
Meßgeschwindigkeit	variabel, abhängig von der Reflex-Intensität $\theta/2\theta$ -Scan von 2° bis 29.3° pro min
Absorptionskoeffizient	$\mu = 96.76 \text{ cm}^{-1}$
Referenzreflexe	(121) und (200); alle 80 Reflexe
Anzahl gemessener Reflexe	675, $\overline{11} \overline{11} 0 \leq h k l \leq 11 11 7$
Unabhängige Reflexe	163 mit $I > 3\sigma$
Interner R-Wert	$R_{\text{int}} = 9.0 \%$
	R-Wert [%] R_w -Wert [%] R_G -Wert [%]
Anisotrope Verfeinerung	7.1 7.1 10.8

Tab. 14. Kristallographische Daten von LiSi und zum Vergleich von ND-LiGe.

	LiSi		ND-LiGe
	Guinier-Pulvermessung	Einkristall-Messung	Vergleichsdaten (GRÜTTNER, 1982)
Gitterkonstanten [pm]	a = 935.3(1) c = 574.3(1)		a = 976.4(3)* c = 578.7(3)*
Achsenverhältnis a/c	1.629		1.687
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	502.4 · 10 ⁶		551.7 · 10 ⁶
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	1.85 1.83(5)		3.83 3.75**
Punktlagen	16 Si in 16(f)		16 Ge in 16(f)
	x = 0.2019(3) / x = 0.2028(4)		x = 0.1982(2)
	y = 0.8604(2) / y = 0.8610(4)		y = 0.8574(3)
	z = 0.1556(3) / z = 0.1563(7)		z = 0.1426(4)
	16 Li in 16(f)		16 Li in 16(f)
	x = 0.137(2) / x = 0.133(2)		x = 0.131(5)
Lagebesetzung	y = 0.829(2) / y = 0.833(3)		y = 0.826(5)
	z = 0.697(3) / z = 0.695(5)		z = 0.674(8)
	$N_{\text{Li}} = 0.96(5)$ / $N_{\text{Li}} = 1.03(11)$		
Isotrope Temperaturfaktoren: U_{iso} [$\cdot 10^4$ pm ²]		Si: 0.0257(13)	Ge: 0.0102(7)
		Li: 0.042(10)	Li: 0.024 (9)
R-Werte [%]	$R_{\text{w}} = 7.9$ $R_{\text{F}} = 5.7$ $R_{\text{B}} = 2.1$	$R_{\text{w}} = 7.1$	$R_{\text{w}} = 7.8$
Datenmaterial	3500 Meßpunkte ($16^\circ \leq 2\theta \leq 86^\circ$)	vgl. Tab. 13	vgl. Tab. 12

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.

* diese Arbeit.

** aus: MENGES, HOPF, SCHÄFER und WEISS (1969).

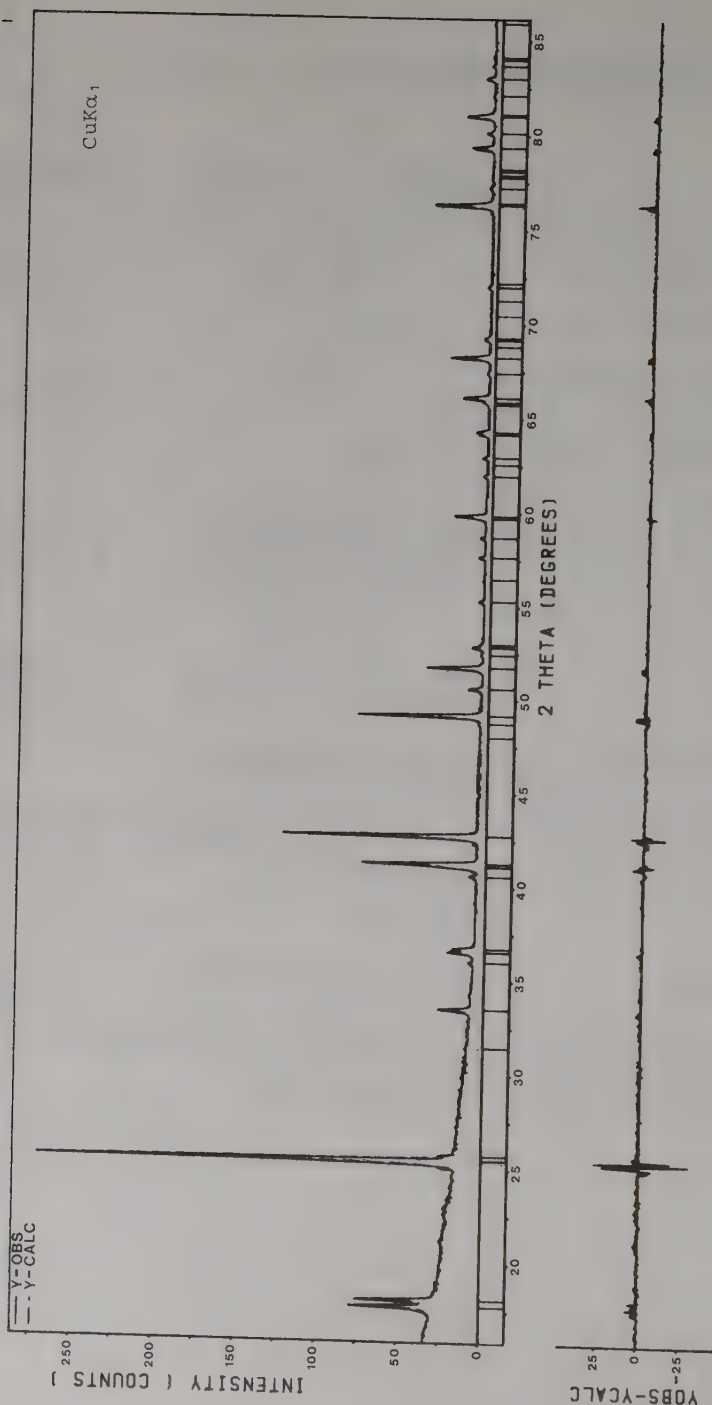


Abb. 21. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von ND-LiGe (vgl. Text, S. 40).

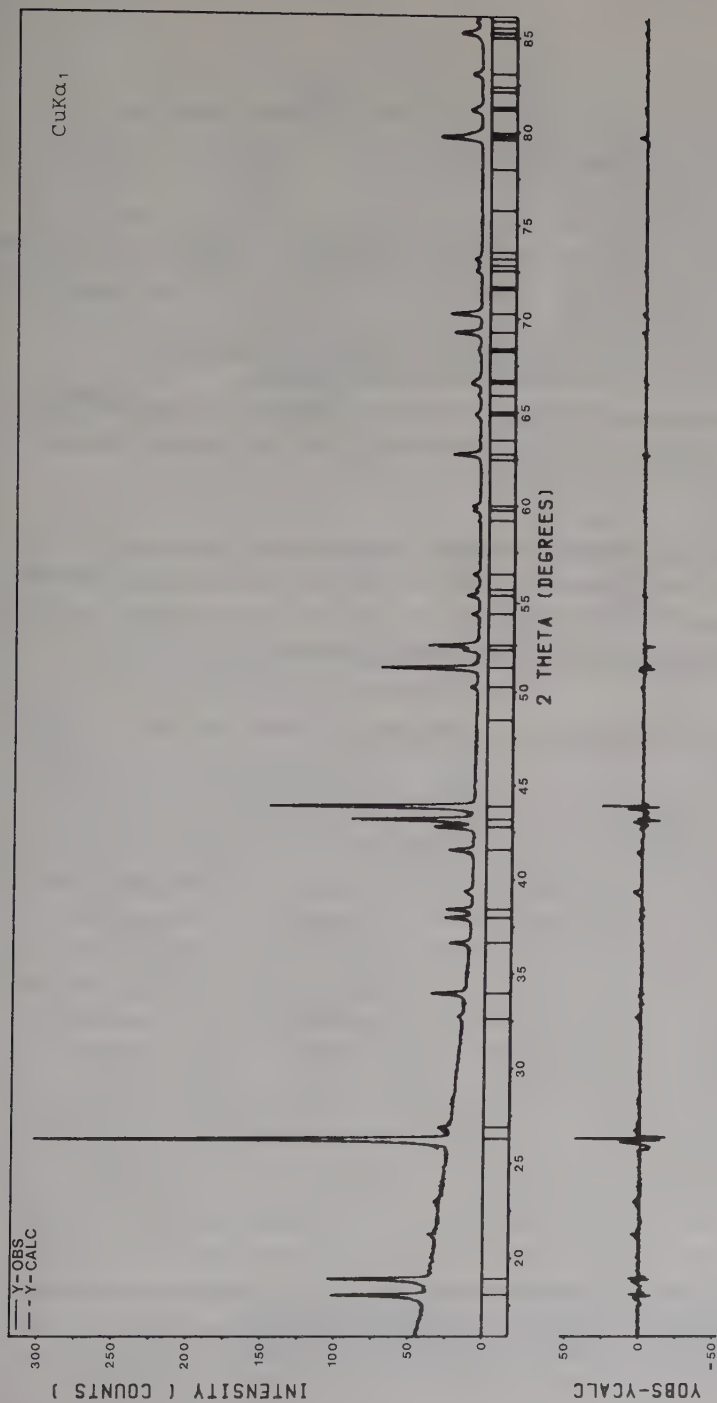


Abb. 22. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von Lisi (vgl. Text).

Tab. 15. Anisotrope Temperaturfaktoren* für LiSi (Einkristallmessung).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si	0.0213(22)	0.0186(22)	0.0373(25)	0.0002(18)	-0.0005(17)	0.0002(15)
Li	0.052 (19)	0.019 (15)	0.055 (19)	-0.008 (11)	-0.013 (14)	-0.011 (11)

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

* Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert gemäß

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

mit U_{ij} : anisotrope thermische Parameter; a^* , b^* , c^* : reziproke Achsen und h, k, l : Millersche Indices.

In Tab. 16 können wichtige interatomare Abstände und Winkel von LiSi nachgelesen werden. Zum Vergleich enthält Tab. 16 diese Daten auch von ND-LiGe. In Abb. 23 schließlich sind die Si-Si-, Li-Si- und Li-Li-Abstände, sowie die wichtigsten Winkel zwischen den Si-Atomen eingezeichnet.

Tab. 16. Wichtige interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) für LiSi und ND-LiGe.

LiSi*		ND-LiGe**	
Si-Nachbarn:	Li-Nachbarn:	Ge-Nachbarn:	Li-Nachbarn:
- Li: 265	- Si: 265	- Li: 266.1	- Ge: 266.1
- Li: 266	- Si: 266	- Li: 273.2	- Ge: 273.2
- Li: 270	- Si: 270	- Li: 276.5	- Ge: 276.5
- Li: 272	- Si: 272	- Li: 281.6	- Ge: 281.6
- Li: 289	- Si: 289	- Li: 307.3	- Ge: 307.3
- Li: 308	- Si: 308	- Li: 310.8	- Ge: 310.8
- Li: 318	- Si: 318	- Li: 317.0	- Ge: 317.0
- Li: 328	- Si: 328	- Li: 354.0	- Ge: 354.0
- Si: 242 (2x)	- Li: 265	- Ge: 256.0 (2x)	- Li: 291
- Si 250	- Li: 293 (2x)	- Ge: 265.5	- Li: 297

Winkel:

$\text{Si}^{\text{Si}}\text{Si}$: 107, 111, 118°

$\text{Ge}^{\text{Ge}}\text{Ge}$: 104.9, 108.8, 117.4°

* Gerechnet mit Parametern aus Einkristallmessung.

Maximale Fehler: Si-Si, Li-Si: ± 2 pm; Li-Li: ± 3 pm; Winkel: $\pm 0.2^\circ$.

** Gerechnet mit Parametern von GRÜTTNER (1982).

Maximale Fehler: Ge-Ge: ± 0.5 pm; Li-Ge: ± 5 pm; Li-Li: ± 10 pm.

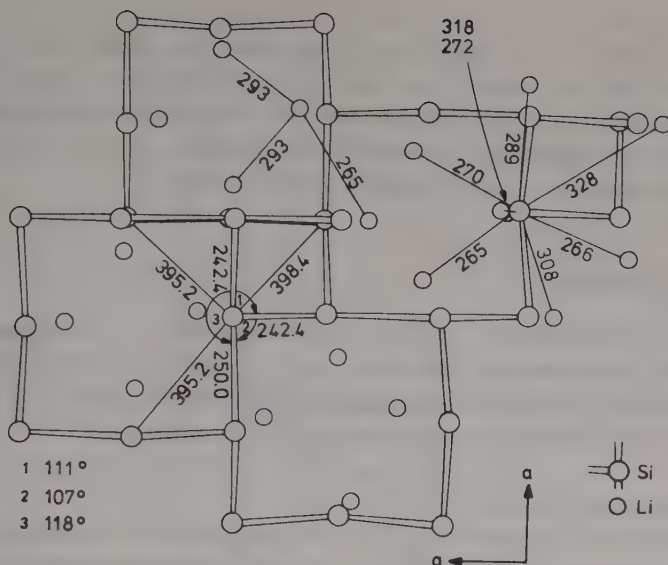


Abb. 23. Ausschnitt aus der Struktur von LiSi mit wichtigen Bindungsabständen (pm) und -winkeln ($^{\circ}$).

Die Si-Atome sind von drei Si-Atomen in einer Entfernung von durchschnittlich 244,7 pm koordiniert. Darüber hinaus findet man acht Li-Nachbarn in einem Abstand von im Mittel 289 pm. Vier der Li-Si-Bindungslängen liegen in dem relativ kleinen Bereich von 265 bis 272 pm (Durchschnitt: 268,3 pm), während man für die anderen vier Werte zwischen 289 und 324 pm findet.

Bei einer näheren Betrachtung der Bindungsabstände von Si in LiSi fällt auf, daß eine Si-Si-Bindung mit 250 pm enorm lang ist. Es ist der längste Si-Si-Abstand, der bisher in binären Zintl-Phasen gefunden wurde. Lediglich in organometallischen Verbindungen mit *tert*-Butylgruppen als sperrige Liganden konnten längere Si-Si-Abstände ermittelt werden. Beispielsweise betragen die Si-Si-Bindungslängen in der Verbindung Hexa-*tert*-butyldisilan 269,7 pm (WIBERG, SCHUSTER, SIMON und PETERS; 1986) und in Hexa-*tert*-butyl-1,3-diiodtrisilan 258,1 und 264,4 pm (WEIDENBRUCH, FLINTJER, PETERS und VON SCHNERING, 1986).

Typische Si-Si-Bindungslängen liegen zwischen 235 und 236 pm, und anderen Li-Si-Phasen kommt diesbezüglich keine Ausnahmestellung zu: So hat man in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ Si-Si-Abstände von 235,6 bis 239,3 pm (NESPER, VON SCHNERING und CURDA, 1986) und in $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ von 233,5 pm gefunden (VON SCHNERING, NESPER, TEBBE und CURDA, 1980).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch ein relativ kurzer Li-Li-Abstand in LiSi mit 265 pm. Zwei weitere Li-Atome folgen in einer Entfernung von 293 pm. Die beiden längeren Abstände stimmen größenordnungsmäßig mit denen in ND-LiGe überein. Schließlich sind die Winkel zwischen den Si-Atomen durchschnittlich um 1 bis 2° größer als im Germanid.

5.3 Eigenschaften

LiSi ist eine silberweiße, metallisch glänzende Phase. Die Verbindung ist relativ hart, aber spröde und läßt sich leicht pulverisieren. An der Luft wird sie unter Bildung von farblosen Reaktionsprodukten rasch oxidiert. Ist gleichzeitig noch Wasser anwesend, so entzündet sich die Phase sofort.

Verhalten beim Erhitzen:

Erhitzt man LiSi, so bildet sich bei einer Temperatur von etwa 470 bis 490°C die Mischung aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und freiem Si zurück, aus der die Phase synthetisiert wurde. Bei einer Wiederholung des Experiments in der DTA-Apparatur erhält man das in Abb. 24 mit 1 bezeichnete Thermogramm (LiSi-Einwaage: 35 mg). Beim Aufheizen (20 K/min, vgl. S. 41f.) beobachtet man zwei endotherme Peaks. Das kleinere Signal (a) beginnt bei $485 \pm 10^\circ\text{C}$ und kennzeichnet den Zerfall von LiSi in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si. Bei $590 \pm 10^\circ\text{C}$ schließlich fällt ein relativ großer endothermer Peak (b) auf. Hier schmilzt die $\text{Li}_{12}\text{Si}_7/\text{Si}$ -Mischung eutektisch, wie aus dem von VAN DER MAREL, VINKE und VAN DER LUGT (1985) erst kürzlich veröffentlichten Phasendiagramm für das System Li-Si ersichtlich ist. Von den Autoren wird die Liquidustemperatur für das Eutektikum (bei etwa 43 Atom-% Si) mit 592°C angegeben. Beim Abkühlen der Probe tritt bei einer Temperatur von $580 \pm 10^\circ\text{C}$ der exotherme Erstarrungs-Peak (c) auf. Wird das Experiment nach dem Erkalten der Probe wiederholt, so sind nur die Peaks b und c reproduzierbar (vgl. Abb. 24, Thermogramm 2).

Der beim Heizen nachgewiesene endotherme Zerfall von LiSi deutet darauf hin, daß hier im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen keine HD-Phase vorliegt (vgl. 5.4).

Aus der Peakfläche (a) von $1.0 \pm 0.1 \text{ cm}^2$ errechnet sich mit Hilfe der Eichkurve aus Abb. 20 eine Enthalpieänderung von $+ 0.9 \pm 0.2 \text{ kJ/mol LiSi}$ für die Reaktion:



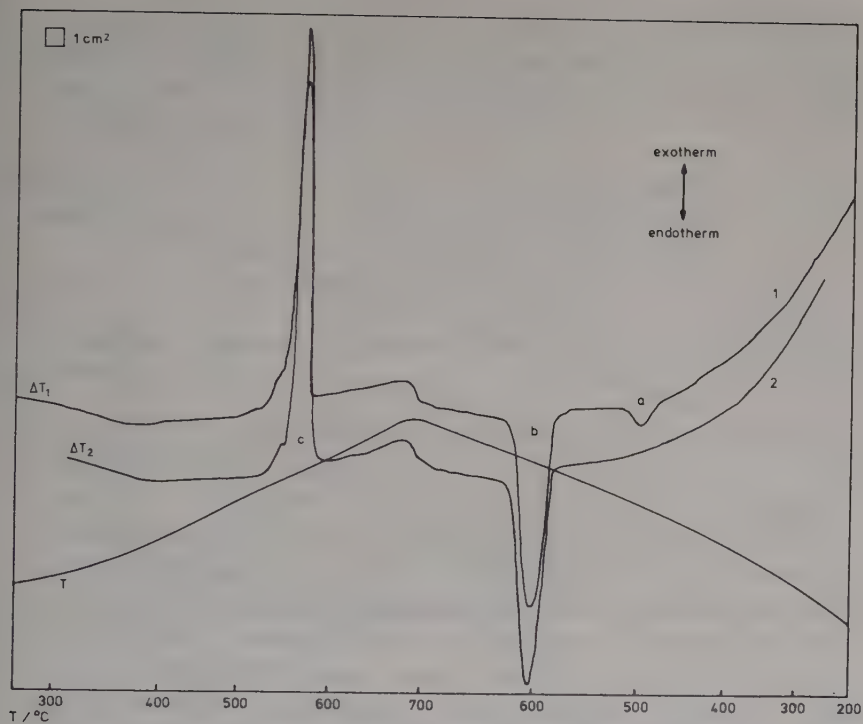


Abb. 24. Thermogramm der Phase LiSi (vgl. Text).

Bei Heiz-Experimenten mit dem Guinier-Diffraktometer wurden die in Tab. 17 aufgeführten Gitterkonstanten bestimmt (vgl. auch Abb. 25).

Tab. 17. Gitterkonstanten von LiSi in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur / °C	a / pm	c / pm	VEZ / pm ³
20	935.3 (1)	574.3 (1)	502.4(2) · 10 ⁶
200 ± 20	938.2 (3)	575.4 (3)	506.5(6) · 10 ⁶
350 ± 20	940.9 (3)	576.6 (3)	510.5(6) · 10 ⁶

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

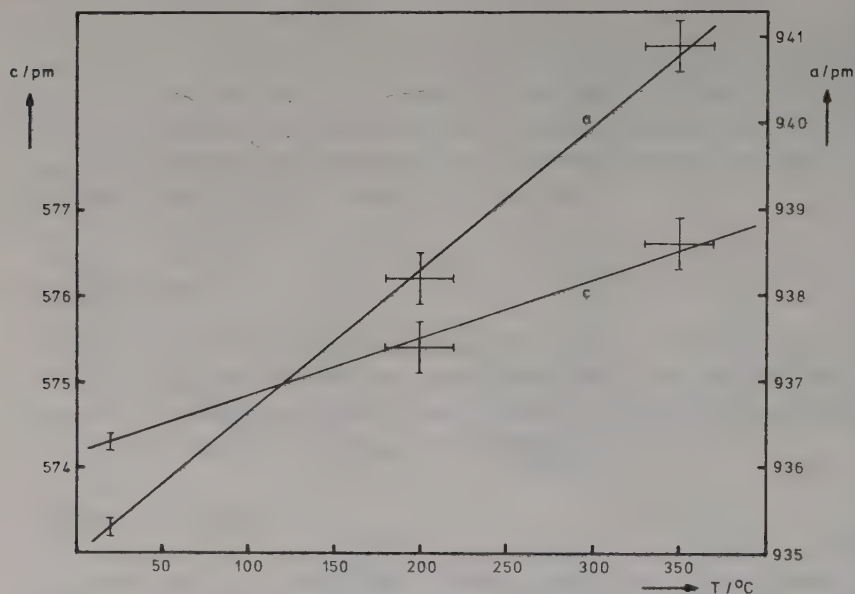


Abb. 25. Gitterkonstanten von LiSi in Abhängigkeit von der Temperatur.

Daraus errechnen sich folgende lineare Ausdehnungskoeffizienten:

a-Achse: $\alpha_{[100]} = \alpha_{[010]} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ grd}^{-1}$ ($23 \cdot 10^{-6} \text{ grd}^{-1}$)

c-Achse: $\alpha_{[001]} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ grd}^{-1}$ ($11 \cdot 10^{-6} \text{ grd}^{-1}$)

Der Volumenausdehnungskoeffizient beträgt $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ grd}^{-1}$ ($5.7 \cdot 10^{-5} \text{ grd}^{-1}$)

(Die Fehler betragen für α : $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ grd}^{-1}$ und für den Volumenausdehnungskoeffizienten: $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ grd}^{-1}$).

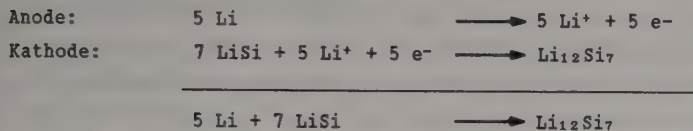
In Klammern sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten von ND-LiGe angegeben, die ebenfalls ermittelt wurden. Auffallend ist der gegenüber ND-LiGe deutlich kleinere α -Wert für die a-Achse von LiSi, während die Ausdehnungskoeffizienten für c gleich sind.

Ergebnisse einer coulometrischen Titration

Die Stabilität von LiSi wurde mit Hilfe einer coulometrischen Titration untersucht, die von Herrn Prof. Dr. H.-G. von Schnering angeregt und freundlicherweise von Herrn Dr. R. Nesper und Herrn J. Curda am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, durchgeführt wurde (vgl. VON SCHNERING, NESPER, TEBBE und CURDA, 1980; GRÜTTNER, 1982).

Bei diesem Verfahren kann in einer eutektischen LiCl/KCl-Schmelze (Schmelzpunkt: 360°C) als Ionenleiter das Potential von LiSi gegen Li gemessen werden.

Schaltet man LiSi als Kathode und Li als Anode, so ist es möglich, LiSi bei Stromfluß in Li-reichere Phasen ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$) überzuführen und durch Umpolung der Stromrichtung wieder zurückzugewinnen. An den Elektroden laufen z. B. folgende Reaktionen ab:



Die vorläufigen Ergebnisse der coulometrischen Titration, die bei 400°C durchgeführt wurde, sind:

1. LiSi läßt sich in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ überführen und kann bei Umpolung der Stromrichtung zurückerhalten werden.
2. Aus dem Gleichgewichtspotential von LiSi errechnet sich eine freie Bildungsenthalpie mit negativem Vorzeichen. Allerdings sinkt das gegen Li gemessene Potential im Laufe der Zeit relativ stark ab, sodaß es bisher nicht möglich ist, für die freie Bildungsenthalpie einen einigermaßen zuverlässigen Zahlenwert anzugeben. Hier sind noch weitere Versuche zur Klärung des Sachverhalts nötig.
3. Da die Potentialänderungen bei den Titrationsen nicht sprunghaft erfolgen, sondern sich neue Spannungsdifferenzen allmählich einstellen, besitzt LiSi offensichtlich eine Phasenbreite, mit der auch das in Punkt 2. beschriebene Absinken des Gleichgewichtspotentials erklärt werden könnte.

5.4 Diskussion

Mit Hilfe der Belt-Apparatur ist es gelungen, die Phase LiSi herzustellen, die unter "normalen" Bedingungen bisher nicht präpariert werden konnte. Nach den vorliegenden Erkenntnissen ist LiSi bei ND stabil, d.h. es liegt keine HD-Phase vor. Hier stellt sich natürlich sofort die Frage, weshalb die Verbindung mit den üblichen Methoden bis heute nicht hergestellt werden konnte.

Ein Grund dafür liegt wahrscheinlich in dem relativ langen Si-Si-Abstand von 250 pm (vgl. Tab. 16). Da nur wenige Beispiele von Stoffen mit längeren Si-Si-Bindungen bekannt sind, ist es offensichtlich schwierig, Si-Atome über diese Entfernung hinweg zu verknüpfen. Berechnet man die Bindungsordnung nach Pauling (PBO) für den Si-Si-Abstand von 250 pm, so erhält man einen

PBO-Wert von 0.74 ^{c)}, wenn angenommen wird, daß eine Si-Si-Einfachbindung in LiSi 242 pm lang ist (Länge der beiden anderen Si-Si-Bindungen in LiSi). Man kann sich gut vorstellen, daß die Anwendung von Druck die Bildung von LiSi begünstigt. Ist der Druck genügend hoch, so wird die mit einem Ansteigen der Temperatur verbundene Volumenausdehnung einer Verbindung kompensiert. Eine zusätzliche Druckerhöhung verringert das Volumen weiter. Erfahrungsgemäß hebt ein Druck von etwa 1.5 GPa die mit einer Temperaturerhöhung auf 600°C (vgl. Herstellungsbedingungen) verbundene thermische Ausdehnung einer Zintl-Phase mit dreibindigen Halbmetallatomen wieder auf (EVERS, 1981). Bei einer Drucksteigerung auf 4 GPa werden das Volumen und dadurch bedingt auch die Abstände zwischen den Atomen nochmals verkleinert. Der Si-Si-Abstand von 250 pm ist wahrscheinlich bei 4 GPa so weit verkürzt, daß sich die Phase LiSi innerhalb weniger Minuten glatt bilden kann. Für genauere Aussagen fehlen bisher allerdings Guinier-Messungen unter Druck.

Bei einer Temperatur von ungefähr 485°C (Heizrate 20 K/min; die Temperatur steigt mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit) und ND entstehen aus LiSi in einer endothermen Reaktion $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si. LiSi besitzt damit eine obere Stabilitätsgrenze, die etwa 100°C unterhalb der Schmelztemperatur der eutektischen Mischung aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si liegt.

Wahrscheinlich sind also kinetische Effekte dafür verantwortlich, daß LiSi bei ND nicht durch Abkühlen einer Schmelze geeigneter Zusammensetzung hergestellt werden kann. Die Verbindung könnte eventuell sogar erhalten werden, wenn ein Gemisch aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si über einen längeren Zeitraum (Wochen, Monate oder Jahre ?) in einem gegenüber Li völlig inerten, dicht verschlossenen Tiegel getempert wird.

^{c)} Die Paulingsche Bindungsordnung (PBO) errechnet sich nach der Formel:
 $\log(\text{PBO}) = [d(1) - d(\text{PBO})] / 60$;
mit: $d(1)$ = Länge einer Einfachbindung (pm); $d(\text{PBO})$ = experimentelle Bindungslänge (pm); (PAULING, 1976).

6 Hochdruck-Umwandlungen

6.1 Druckumwandlung des MgGa-Strukturtyps (LiGe)

6.1.1 Darstellung von HD-LiGe

ND-LiGe kann bei einem Druck von 4 GPa und einer Temperatur von $500 \pm 50^\circ\text{C}$ in eine Phase mit gegenüber ND-LiGe verändertem Pulver-Diffraktogramm umgewandelt werden. Es zeigte sich, daß eine Hochdruck-Phase von ND-LiGe vorliegt (vgl. EVERS, OEHLINGER, SEXTL und BECKER, 1987). Um HD-LiGe rein darzustellen, mußten wie bei LiSi etwa 10 Atom-% überschüssiges Li vorhanden sein.

Bei einer systematischen Variation der Herstellungsbedingungen gelang es schließlich, Einkristalle der neuen Phase zu finden. Allerdings reichte ihre Qualität für eine Vierkreis-Diffraktometermessung nicht aus.

Neben dem hier beschriebenen HD-LiGe entsteht unter Druck bei einer Temperatur von über 600°C eine weitere Phase, deren stärkste Reflexe im Untergrund des Diffraktogramms von HD-LiGe (vgl. Abb. 26) noch sichtbar sind. Wie HD-LiGe wandelt sich diese Verbindung beim Erhitzen wieder in ND-LiGe um und ist deshalb eventuell eine zweite HD-Phase von LiGe. Bei einer nochmaligen Temperaturerhöhung auf über 800°C bildet sich schließlich eine dritte Verbindung mit einer wahrscheinlich von der Zusammensetzung 1:1 abweichenden Stöchiometrie. Nach dem Erhitzen dieser Phase kann zwar wiederum ND-LiGe nachgewiesen werden, aber es scheidet sich dabei auch freies Ge aus.

6.1.2 Kristallstruktur von HD-LiGe

6.1.2.1 Strukturaufklärung

Bei der Auswertung der Weissenberg- und Precession-Aufnahmen wurden bei einer Laue-Symmetrie von 4/mmm folgende Reflexionsbedingungen gefunden:

1. $hkl: h + k + l = 2n$
2. $hk0: h, (k) = 2n$
3. $0kl: k + l = 2n$
4. $hhl: 2h + l = 4n \quad (00l: l = 4n)$
5. $hkl: 2k + l = 4n$

Diese systematischen Auslöschungen führen eindeutig zur Raumgruppe $I4_1/amd$, wobei nur die Lagen 16(g), 8(e), 4(a) und 4(b) besetzt werden können. Aus dem Volumen der Elementarzelle und der pyknometrisch zu 4.1 g/cm^3 bestimm-

ten Dichte berechnet sich die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle bei einer Dichtezunahme von etwa 8 % gegenüber ND-LiGe zu annähernd 12. Anschließend wurden die Reflex-Intensitäten des Guinier-Pulverdiffraktogramms in die Strukturfaktoren umgerechnet. Patterson- und Fourier-Synthesen führten dann zu Ergebnissen, die mit den in Tab. 18 aufgeführten Lagebesetzungen gedeutet werden können.

Jeweils 4 Li- und 4 Ge-Atome besetzen die Punktlagen 4(a) und 4(b); die restlichen acht Atome für Li und Ge sind auf die Lage 8(e) verteilt.

Tab. 18. Kristallographische Daten von HD-LiGe im Vergleich zu ND-LiGe.

	HD-LiGe	ND-LiGe Vergleichsdaten*
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /amd	I4 ₁ /a
Gitterkonstanten [pm]	a = 405.29(1) c = 2328.2(3)	a = 976.4(3)** c = 578.7(3)**
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12	16
Volumen der Elementar- zelle [pm ³]	382.4·10 ⁶	551.7·10 ⁶
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	4.14 4.1(1)	3.83 3.75***
Punktlagen	4 Ge _I in 4(b) 8 Ge _{II} in 8(e) mit z = 0.5486(1)	16 Ge in 16(f) x = 0.1982(2) y = 0.8574(3) z = 0.1426(4)
	4 Li _I in 4(a) 8 Li _{II} in 8(e) mit z = 0.713(1)	16 Li in 16(f) x = 0.131(5) y = 0.826(5) z = 0.674(8)
Rietveld-Verfeinerung mit	4000 Meßpunkten (CuK α_1 , 14° ≤ 2 θ ≤ 94°)	
R-Werte	R _w = 6.2 % R _p = 4.8 % R _B = 1.6 %	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: GRÜTTNER (1982). ** diese Arbeit.

*** nach: MENGES, HOFF, SCHÄFER und WEISS (1969).

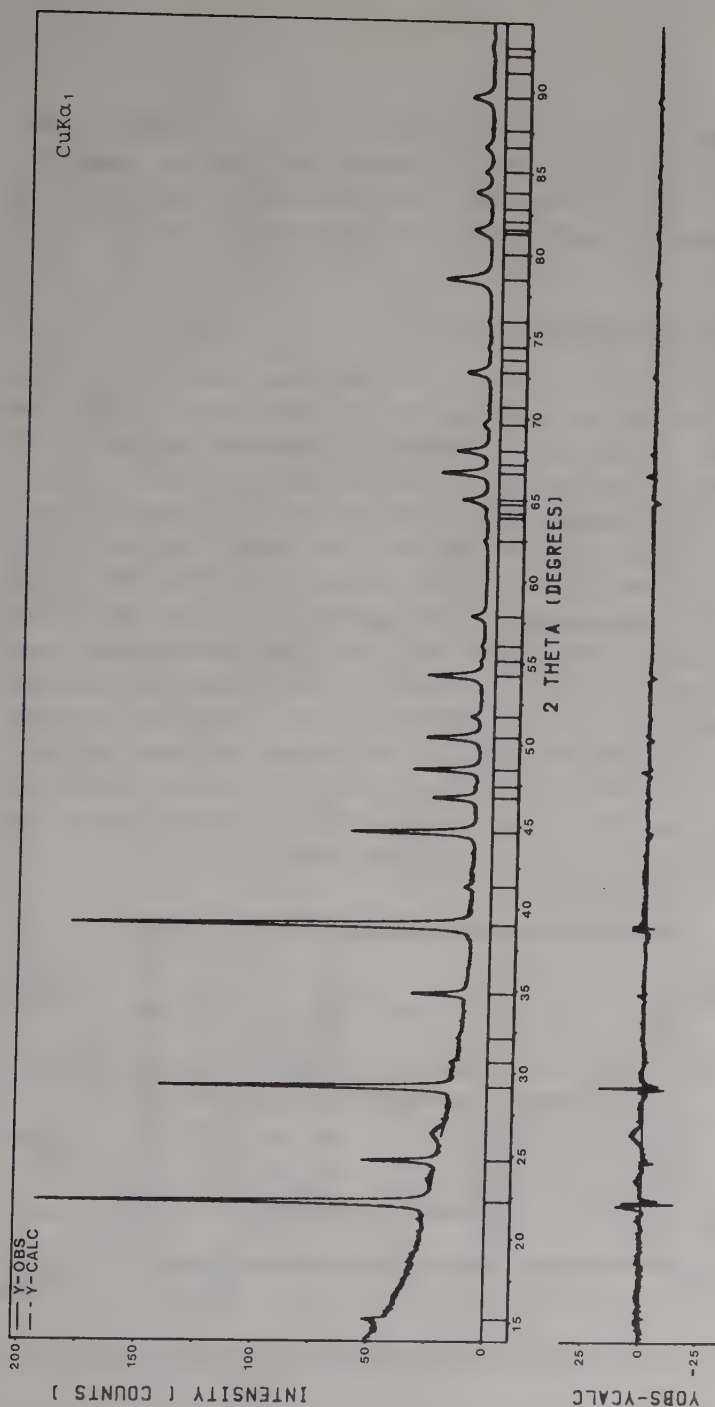


Abb. 26. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-LiGe.

HD-LiGe ist um 8.1 % dichter gepackt als ND-LiGe. Die Positionsparameter wurden mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert (vgl. Tab. 18; Absorptionskorrektur mit $\mu \cdot r = 1.78$ für $\text{CuK}\alpha_1$). Abb. 26 zeigt das Diffraktogramm von HD-LiGe zusammen mit den Resultaten der Rietveld-Verfeinerung.

6.1.2.2 Beschreibung der Struktur

Die binäre Phase HD-LiGe kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Abb. 28 zeigt einen Ausschnitt aus der tetragonalen HD-LiGe-Struktur. Verbindet man alle Ge-Atome, die nicht weiter als 270 pm voneinander entfernt sind, so entstehen gewellte Achtringe, die zu zweidimensionalen Schichten verbunden sind. Diese Achtringe werden aus den Ge_I - und Ge_{II} -Atomen aufgebaut, die in HD-LiGe im Verhältnis 1:2 vorkommen (vgl. Tab. 19 und Abb. 27). Es fällt auf, daß in den Schichten die Ge_I -Atome vierbindig und die Ge_{II} -Atome zweibindig sind. Eine Verknüpfung der zweibindigen Ge_{II} -Atome mit zwei weiteren Ge_{II} -Atomen aus einer benachbarten Schicht ist nicht wahrscheinlich, da der Abstand mit 304 pm für eine Ge-Ge-Bindung bereits zu groß ist (Paulingsche Bindungsordnung PBO: 0.27). Ein Raumnetz aus nur vierbindigen Ge-Atomen wird deshalb nicht aufgebaut. Die Schichten sind so gestapelt, daß die 5. Schicht wieder über der ersten zu liegen kommt. Die anderen Schichten sind gegenüber der untersten um $(0, 1/2, 1/4)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ und $(1/2, 0, 3/4)$ verschoben und jeweils um 90° gegeneinander verdreht.

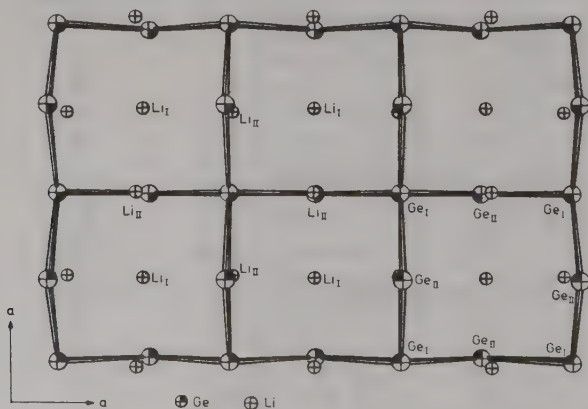


Abb. 27. Blick entlang $[001]$ auf eine Schicht aus Ge-Achtringen in HD-LiGe.

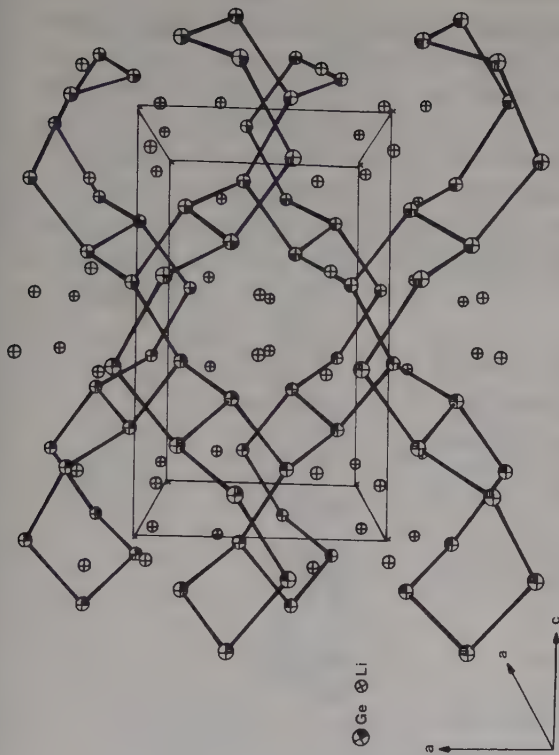
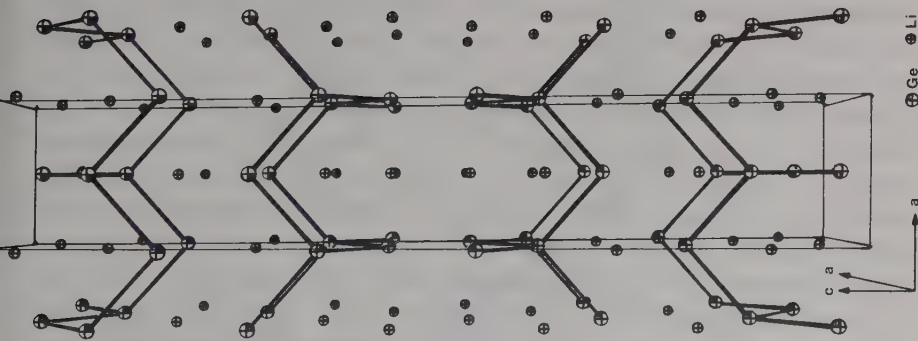


Abb. 28. Die Struktur von HD-LiGe im Vergleich zu ND-LiGe. Charakteristische Baueinheiten sind gewellte Achtringe aus Ge-Atomen.

Links: Blick entlang [100] in die Elementarzelle von HD-LiGe. Die Ge-Achtringe bilden Schichten, die in der Abfolge ABCDA... gestapelt sind.

Oben: In ND-LiGe sind die Ge-Achtringe zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft (Blick entlang [100]).



Tab. 19. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) für HD-LiGe im Vergleich zu ND-LiGe.

HD-LiGe		ND-LiGe*	
Ge_I-Nachbarn:		Ge_I-Nachbarn:	
- Li _I : 287 (4x)	- Li _I : 270 (2x)	- Li: 266.1	- Li: 307.3
- Li _{II} : 288 (4x)	- Li _{II} : 284 (2x)	- Li: 273.2	- Li: 310.8
	- Li _{III} : 288 (4x)	- Li: 276.5	- Li: 317.0
		- Li: 281.6	- Li: 354.0
Ge_{II}-Nachbarn:		Ge_{II}-Nachbarn:	
- Ge _{II} : 270 (4x)	- Ge _I : 270 (2x)	- Ge: 256.0 (2x)	
	- Ge _{II} : 304 (2x)	- Ge: 265.5	
Li_I-Nachbarn:		Li_I-Nachbarn:	
- Ge _{II} : 270 (4x)	- Ge _{II} : 284 (2x)	- Ge: 266.1	- Ge: 307.3
- Ge _I : 287 (4x)	- Ge _{II} : 288 (4x)	- Ge: 273.2	- Ge: 310.8
	- Ge _I : 288 (2x)	- Ge: 276.5	- Ge: 317.0
		- Ge: 281.6	- Ge: 354.0
Li_{II}-Nachbarn:		Li_{II}-Nachbarn:	
- Li _{II} : 288 (4x)	- Li _{II} : 266 (2x)	- Li: 291	
	- Li _I : 288 (2x)	- Li: 297	
Winkel:		Winkel:	
Ge^{Ge}Ge:	Ge^{Ge}Ge:	Ge^{Ge}Ge:	
97 $^{\circ}$ (2x), 116 $^{\circ}$ (4x)	97 $^{\circ}$	104.9, 108.8, 117.4 $^{\circ}$	

Maximale Fehler für HD-Phase: Ge-Ge, Li-Ge: ± 1 pm; Li-Li: ± 2 pm;
Winkel: $\pm 0.1^{\circ}$.

* Gerechnet mit Parametern nach GRÜTTNER (1982); Fehler: vgl. S. 50.

Die Anzahl der Nachbarn, die Bindungsabstände und Bindungswinkel der neuen Phase sind in Tab. 19 zusammengestellt. Wie bei ND-LiGe ist jedes Ge-Atom von acht Li-Atomen koordiniert und umgekehrt. Während aber in der ND-Phase 8 verschieden lange Ge-Li-Abstände von 266.1 bis 354.0 pm vorkommen, findet man in HD-LiGe für Ge_I nur solche von 287 (4x) bis 288 (4x) pm und für Ge_{II} 270 (2x), 284 (2x) und 288 (4x) pm. Die mittleren Ge-Li-Bindungslängen sind als Folge der HD-Umwandlung von 298.3 pm (ND) auf 285 pm gesunken, womit die Dichtezunahme erklärt werden kann. Die Ge-Ge-Abstände haben von 255 bis 260 pm (ND) auf einheitlich 270 pm (HD) zugenommen. Beim Vergleich der Bindungswinkel in der Ge-Teilstruktur fällt auf, daß sie in der HD-Phase im Durchschnitt kleiner sind als in ND-LiGe. In Abb. 29, die einen Ausschnitt aus der Struktur von HD-LiGe zeigt, sind alle wichtigen Bindungsabstände und -winkel (nur für die Ge-Teilstruktur) eingezeichnet.

Die Li_I -Atome befinden sich in den Schwerpunkten der Ge-Achtringe, die Li_II -Atome jeweils auf der den Ge_II -Atomen gegenüberliegenden Seite einer Ebene, die man durch die Schwerpunkte der Achtringe in einer Schicht legen kann (vgl. Abb. 27 und 29). Folglich sind die Li_I gegenüber den Ge_I -Lagen um $(1/2, 1/2, 0)$ verschoben, während sich bei den Li_II -Atomen gegenüber Ge_II nur die z-Koordinaten ändern. Würden alle Li-Atome mit einem Abstand von 288 pm miteinander verbunden werden, so bekäme man wie bei den Ge-Atomen Schichten aus gewellten Achtringen. Diese Baueinheiten wären gegenüber den Ge-Achtringen um $(1/2, 1/2, 0)$ verschoben und wie diese gestapelt.

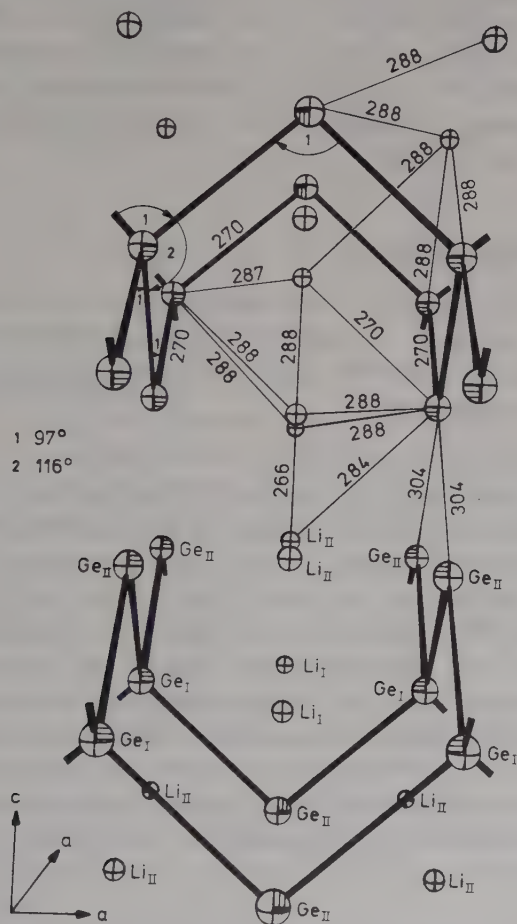


Abb. 29. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in HD-LiGe.

Die Besetzung der Ge- und der Li-Positionen ist geordnet und innerhalb der Fehlergrenzen können keine Abweichungen von der 1:1-Zusammensetzung festgestellt werden. Es wird deutlich, daß HD-LiGe recht dicht gepackt ist und vor allem keine Hohlräume bleiben, in die Fremdatome eingebaut werden könnten, um eventuell die Struktur zu stabilisieren. Hierfür kämen die Elemente Cu, B und N in Frage, mit denen die Proben prinzipiell während der Herstellung kontaminiert werden könnten. Um eine Bildung ternärer Phasen mit Cu (die Dichtungsringe der Eisentiegel und das HF-Schwebeboot bestehen aus Cu) auszuschließen, wurde eine chemische Analyse durchgeführt (Verfahren: Flammen-AAS). Der Cu-Gehalt der Proben und der Blindproben liegt unterhalb der Nachweisgrenze der Methode, die für Cu mit etwa 50 ppm angegeben wird. Die Herstellung der HD-Phasen gelingt auch in Eisen-Tiegelchen, die alternativ zu den BN-Tiegeln verwendet wurden. Somit wird HD-LiGe wahrscheinlich weder durch Cu, noch B oder N stabilisiert.

6.1.3 Eigenschaften von HD-LiGe

HD-LiGe ist eine silberweiße, metallisch glänzende Phase. Sie ist deutlich härter als ND-LiGe, aber spröde und läßt sich leicht pulverisieren. Als Alkalimetallphase ist sie sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. An der Luft tritt rasche Zersetzung ein.

Verhalten beim Erhitzen

Heizt man die HD-Phase auf, so wandelt sie sich bei einer Temperatur oberhalb 170°C in ND-LiGe zurück. Abb. 30 zeigt ein Thermogramm im Temperaturbereich von 30 bis 650°C (Einwaage: 27.5 mg). Deutlich erkennbar ist ein exothermer Peak (a) bei $190 \pm 10^\circ\text{C}$ (vgl. Thermogramm 1). Ein endothermes Signal (b) kann bei $545 \pm 10^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Bei dieser Temperatur schmilzt ND-LiGe (FP: 540°C ; vgl. GRUETTNER, 1982). Während des Abkühlens erstarrt die Phase bei $520 \pm 10^\circ\text{C}$ exotherm (c). Eine röntgenographische Untersuchung des Produkts nach dem Experiment belegt das Vorliegen der LiGe-ND-Phase. Wird der Versuch mit der gleichen Probe wiederholt, so sind nur der Schmelz- und der Erstarrungs-Peak reproduzierbar (Abb. 30, Thermogramm 2). Weitere thermische Effekte werden nicht festgestellt. HD-LiGe wandelt sich also bei $190 \pm 10^\circ\text{C}$ in ND-LiGe um.

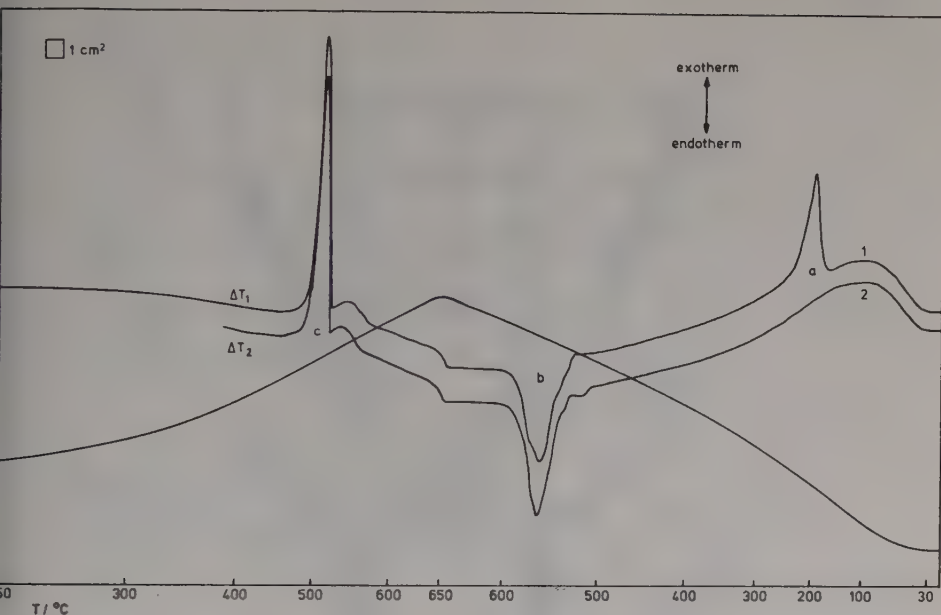


Abb. 30. Thermogramm der Phase HD-LiGe.

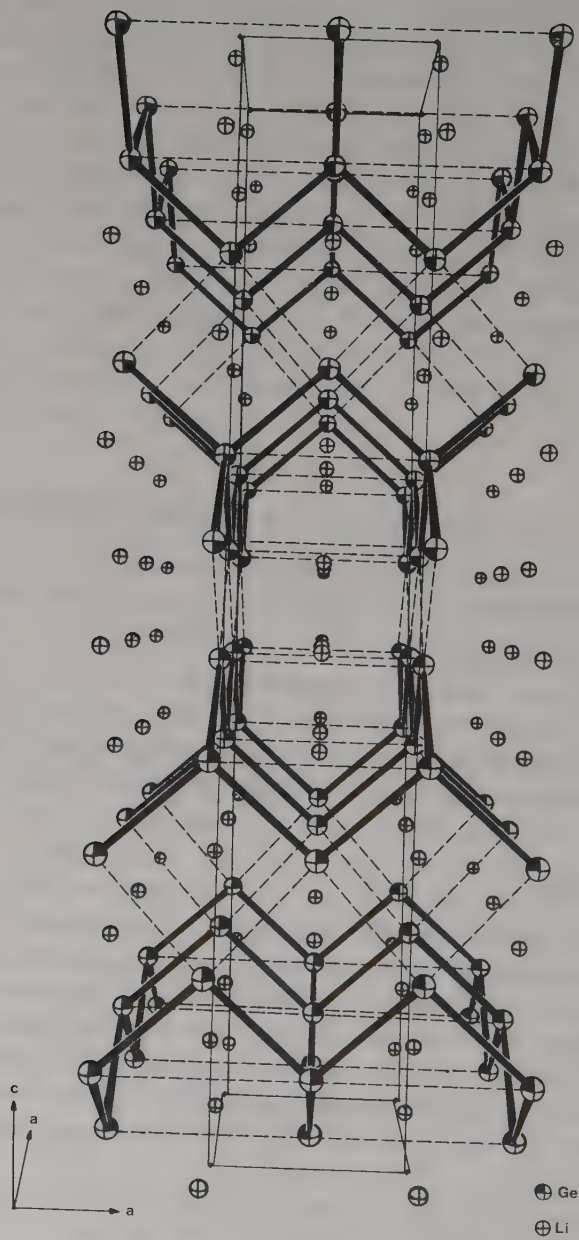
Test auf Supraleitfähigkeit

Eine HD-LiGe-Probe wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys. F. Groß (Institut für Tieftemperatur-Physik der TU, Garching; Lehrstuhl: Prof. Andres) auf Supraleitfähigkeit hin getestet. Bis 1.5 K konnte keine Supraleitung der bei tiefen Temperaturen schwach paramagnetischen Probe festgestellt werden.

6.1.4 Diskussion

In HD-LiGe sind die Ge-Atome im Unterschied zu ND-LiGe nicht mehr dreibindig, sondern abwechselnd vierbindig (Ge_T-Atome) und zweibindig (Ge_N-Atome). Nach der Zintl-Klemm-Konzeption tragen zweibindige Ge-Atome formal zwei, dreibindige eine und vierbindige keine negative Ladung. Versucht man die (8-N)-Regel auf HD-LiGe anzuwenden, so entfallen auf 3 Li-Atome ein Ge_T (Ge⁰) und zwei Ge_N (2 Ge²⁻). Li müßte demnach 4/3 positive Ladungen tragen. Damit ist im Gegensatz zu ND-LiGe für HD-LiGe die Zintl-Klemm-Konzeption nicht mehr gültig.

Der Raumnetzverband in ND-LiGe ist eng mit dem NaTl-Typ verwandt, in dem sowohl die Na- als auch Tl-Atome die Plätze je eines Diamantgitters besetzen



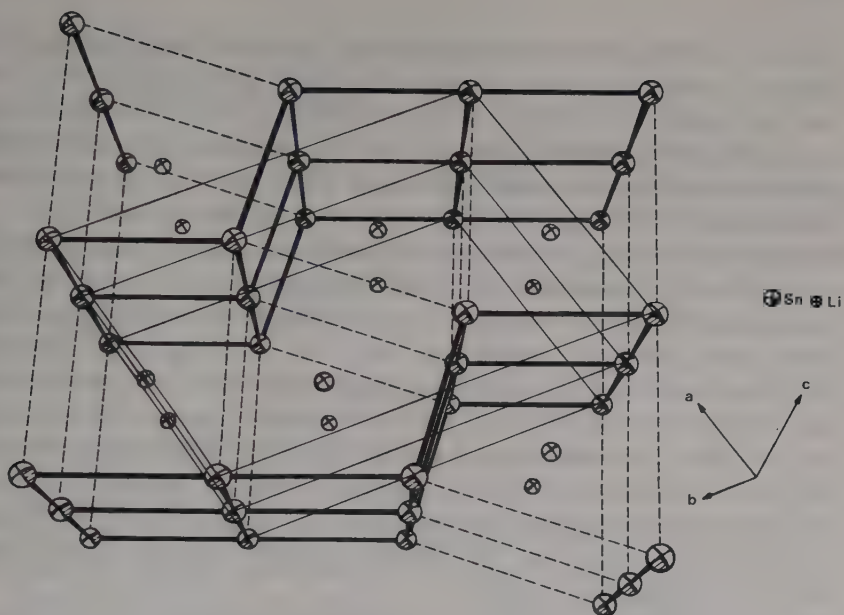
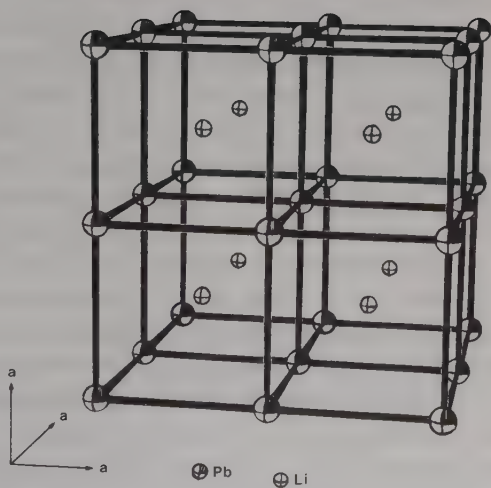


Abb. 31. Vergleich der Strukturen von HD-LiGe, LiSn und LiPb. Als Baueinheiten sind in jedem der drei Strukturtypen zentrierte Würfel (vgl. gestrichelte Linien) erkennbar. Links: Schichtstruktur in HD-LiGe. Oben: Schichtstruktur aus vierbindigen Sn-Atomen in LiSn. Rechts: Raumnetzstruktur in LiPb (CsCl-Typ).



(wie die Ge-Atome in der Ge-Elementstruktur). Der MgGa-Typ läßt sich daraus ableiten, indem jedes 5. Atom aus der NaTl-Struktur entfernt wird. Unter Verlust der Vierbindigkeit ändert sich die ursprüngliche tetraedrische Anordnung der Lagen nicht (GRÜTTNER, 1982). Bei der HD-Umwandlung wird nun dieser Raumnetzverband aus dreibindigen Ge-Atomen weiter abgebaut und in einzelne Schichten aus zwei- und vierbindigen Ge-Atomen aufgelöst.

Interessant ist hier ein Vergleich der Strukturen von HD-LiGe, LiSn und LiPb. In LiSn, das im tetragonalen LiSn-Typ kristallisiert, kommen Schichten aus vierbindigen Sn-Atomen vor und in LiPb findet man eine geringfügig rhomboedrisch verzerrte Variante des CsCl-Typs (vgl. Abb. 31). Werden die drei Strukturtypen auf eventuelle gemeinsame Baueinheiten hin untersucht, so sind in LiSn und HD-LiGe noch die zentrierten "Würfel" aus dem CsCl-Typ erkennbar. Diese Baueinheiten sind gegenüber LiPb allerdings verzerrt. In LiSn sind die Würfel noch wie im CsCl-Typ lückenlos gestapelt, während sie in HD-LiGe zu Schichten angeordnet sind, die jeweils um 90° gegeneinander verdreht sind. Abb. 31 zeigt die Lage der Würfel (gestrichelte Linien) innerhalb der LiSn- und der HD-LiGe-Struktur.

Mit dieser Beobachtung läßt sich ein Zusammenhang zwischen den Strukturen der Verbindungen LiSi, LiGe, LiSn und LiPb herstellen. Es fällt auf, daß Li mit den schwereren metallischen Elementen Sn und Pb der IV. Hauptgruppe zu Phasen reagiert, auf die die Zintl-Regel nicht mehr angewendet werden kann. Hingegen bleibt in den Zintl-Phasen LiSi und LiGe die ursprüngliche Elementstruktur der Halbmetalle Si oder Ge (Diamant-Typ) fast unverändert erhalten. Offensichtlich spielt der metallische Charakter der Reaktionspartner von Li dabei eine große Rolle. Unter Druck werden die metallischen Eigenschaften von Ge verstärkt und als Folge davon in der HD-Phase eine Struktur aufgebaut, in der die Atome bereits ähnlich wie im CsCl-Typ angeordnet sind. In der Phase LiSn ist eine derartige strukturelle Beziehung bereits bei ND zu erkennen. Es liegt hier auch ein schönes Beispiel dafür vor, über welche Zwischenstufen die Elementstrukturen von Si oder Ge bei der Reaktion mit Li abgebaut werden können, bis die Atome schließlich wie im CsCl-Typ angeordnet sind.

Eine konsequente Fortführung derartiger HD-Untersuchungen läßt das Ergebnis erwarten, daß letztlich alle Zintl-Phasen mit 1:1-Stöchiometrie in den CsCl-Typ überführt werden können, wenn nur der Druck genügend hoch ist.

6.2 Druckumwandlung des NaGe-Strukturtyps (NaGe)

6.2.1 Darstellung von HD-NaGe

Mit Hilfe der Belt-Apparatur kann bei einem Druck von 2 bis 4 GPa und einer Temperatur von über 450°C nach einer Heizzeit von etwa 20 Minuten die Zintl-Phase NaGe in eine HD-Modifikation überführt werden, die bei ND und Raumtemperatur metastabil gefaßt werden kann (vgl. EVERS, OEHLINGER, SEXTL und WEISS, 1985). Im Unterschied zu den Li-Verbindungen mußte für eine phasenreine Präparation der HD-Phase in ND-NaGe kein Alkalimetallüberschuß vorhanden sein.

6.2.2 Kristallstruktur von HD-NaGe

Strukturbestimmung:

Das Pulverdiffraktogramm von HD-NaGe kann tetragonal indiziert werden. Ein Vergleich mit Pulveraufnahmen der Verbindungen NaSn und NaPb zeigte eindeutig, daß HD-NaGe mit diesen Phasen isotyp ist. HD-NaGe kristallisiert somit im NaPb-Typ (vgl. S. 18). Für eine Röntgen-Strukturanalyse konnten trotz wiederholter Versuche keine Einkristalle gefunden werden. Deshalb wurden die Lageparameter der neuen HD-Phase zuerst mit Hilfe des Programms "Lazy Pulverix" (YVON, JEITSCHKO und PARTHE, 1977) angenähert bestimmt. Eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und den einem Guinier-Diffraktogramm entnommenen Reflexintensitäten war dabei das Gütekriterium. Die erhaltenen Parameter wurden anschließend mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert (Absorptionskorrektur mit $\mu_r = 1.3$ für $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung). Abb. 32 zeigt das beobachtete und nach der Rietveld-Methode berechnete Diffraktogramm von HD-NaGe. Die kristallographischen Daten der neuen Phase sind in Tab. 20 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Parameter von ND-NaGe angegeben.

Beschreibung der Struktur von HD-NaGe:

Sowohl in der NaGe-, als auch in der NaPb-Struktur, in der die HD-Phase kristallisiert, kommen isolierte Ge_4 -Tetraeder vor. Diese Tetraeder sind in den Elementarzellen der beiden Strukturtypen verschieden angeordnet.

Die Dichte der HD-Phase hat gegenüber ND-NaGe um 4.5 % zugenommen. Dieser Anstieg ist auf eine Erhöhung der Koordinationszahlen zurückzuführen, was deutlich wird, wenn man die jeweils nächsten Nachbarn in den zwei

Phasen abzählt. Dazu sind in Tab. 21 alle interatomaren Abstände unter 450 pm in ND- und HD-NaGe wiedergegeben.

In der HD-Phase sind bis zu einem Abstand von 350 pm die Ge-Atome von 3 weiteren Ge-Atomen (257 bis 259 pm) in den Ge₄-Tetraedern und 7 Na_{I/II}-

Tab. 20. Kristallographische Daten von HD-NaGe im Vergleich zu ND-NaGe.

	HD-NaGe	ND-NaGe
		Vergleichsdaten
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	I4 ₁ /acd	P2 ₁ /c
Achslängen [pm]	a = 984.0(3) c = 1609.6(6)	a = 1235.1(4) b = 664.6(4) c = 1146.6(4)
Winkel [°]		β = 120.2(1)
c/a-Achsverhältnis	1.636	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	16
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	1558.5 · 10 ⁶	813.4 · 10 ⁶
Dichten: δ _{ber.} [g/cm ³]	3.26	3.12
δ _{exp.} [g/cm ³]	3.2(1)	3.14*
Lageparameter	32 Ge in 32(g) x = 0.0666(2) y = 0.1366(2) z = 0.9311(1) 16 Na _I in 16(f) x = 0.6249(4) 16 Na _{II} in 16(e) x = 0.8747(9)	4 Ge _I in 4(e) 4 Ge _{II} in 4(e) 4 Ge _{III} in 4(e) 4 Ge _{IV} in 4(e) 4 Na _I in 4(e) 4 Na _{II} in 4(e) 4 Na _{III} in 4(e) 4 Na _{IV} in 4(e)
Rietveld-Verfeinerung mit	3750 Meßpunkten (CuKα ₁ , 14° ≤ 2θ ≤ 89°)	
R-Werte	R _w = 6.4 % R _p = 4.8 % R _B = 1.5 %	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: WITTE und VON SCHNERING (1964).

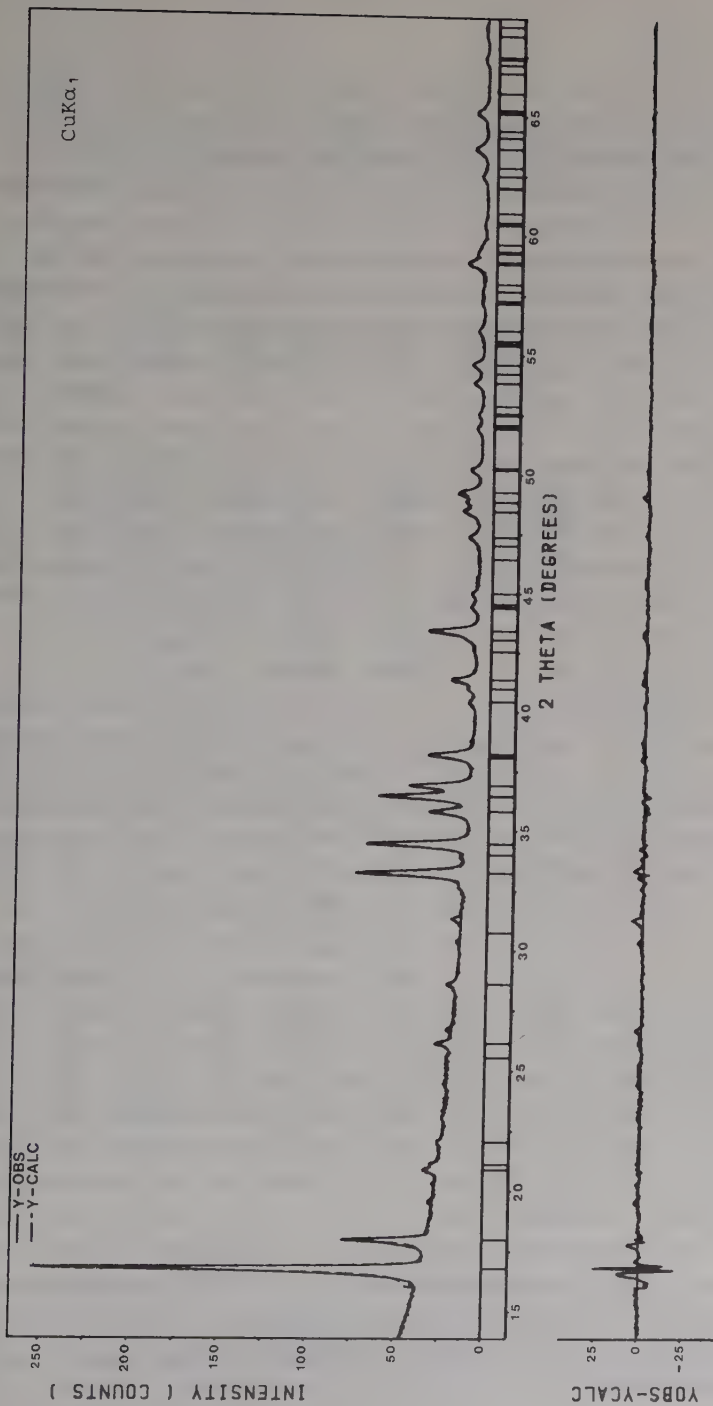


Abb. 32. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-NaGe.

Tab. 21. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) bis 450 pm und Winkel ($^{\circ}$) für HD-NaGe im Vergleich zu ND-NaGe.

HD-NaGe	ND-NaGe*			
Ge-Nachbarn:	GeI⁻,	GeII⁻,	GeIII⁻,	GeIV-Nachbarn:
-Ge :257	-GeIV :254.4	-GeIII :255.2	-GeIV :253.4	-GeII :253.4
-Ge :257	-GeII :259.3	-GeIV :256.6	-GeII :255.2	-GeI :254.4
-Ge :259	-GeI :260.1	-GeI :260.1	-GeI :259.3	-GeII :256.6
-Ge :372	-GeIV :441.1			-GeIV :396.4
-Ge :423				-GeI :441.1
-NaII :316	-NaII :295.5	-NaIV :294.5	-NaIII :300.7	-NaI :304.1
-NaI :317	-NaI :315.2	-NaII :306.7	-NaII :304.7	-NaIV :312.2
-NaI :317	-NaII :320.2	-NaII :311.8	-NaII :304.8	-NaIV :318.6
-NaII :326	-NaIV :331.7	-NaIII :332.5	-NaIII :304.3	-NaI :323.6
-NaII :331	-NaI :333.5	-NaIII :334.4	-NaI :309.0	-NaI :331.7
-NaI :332	-NaIV :345.9	-NaI :373.0	-NaIV :363.2	-NaII :347.7
-NaII :333	-NaI :383.3			-NaIV :364.4
-NaI :433		-NaIII :408.7	-NaIII :423.7	
		-NaII :443.7	-NaII :445.2	
		-NaII :448.9		
NaI⁻ / NaII-Nachbarn:	NaI⁻,	NaII⁻,	NaIII⁻,	NaIV-Nachbarn:
-Ge :317 /-Ge :316	-GeIV :304.1	-GeIII :304.7	-GeI :295.5	-GeII :294.5
(4x) / (2x)	-GeII :309.0	-GeIII :304.8	-GeIII :300.7	-GeIV :312.2
/-Ge :326	-GeI :315.2	-GeII :306.7	-GeIII :304.8	-GeIV :318.6
-Ge :332 / (2x)	-GeIV :323.6	-GeII :311.8	-GeII :332.5	-GeI :331.7
(2x) /-Ge :331	-GeIV :331.7	-GeI :320.2	-GeII :334.4	-GeI :345.9
/ (2x)	-GeI :333.5	-GeIV :347.7		-GeIII :363.2
/-Ge :333	-GeII :373.0		-GeII :408.7	-GeIV :364.4
/ (2x)	-GeI :383.3	-GeII :443.7	-GeIII :423.7	
-Ge :433		-GeIII :445.2		
(2x)		-GeII :448.9		
-NaII :341 /-NaI :341	-NaIII :361.5	-NaIII :350.3	-NaII :350.3	-NaIV :352.2
(4x) / (4x)	-NaIV :367.1	-NaIV :356.4	-NaIII :353.2	-NaI :356.4
/	-NaIV :369.9	-NaIII :373.5	-NaI :361.5	-NaI :367.1
-NaI :347 /-NaI :420	-NaIV :373.6	-NaIII :374.0	-NaII :373.5	-NaI :369.9
/ (2x)	-NaII :391.2	-NaIII :389.2	-NaII :374.0	-NaI :373.6
-NaII :420 /	-NaI :416.4	-NaI :391.2	-NaII :389.2	-NaIII :402.7
(2x) /-NaII :438	-NaI :416.4	-NaII :425.8	-NaIV :402.7	-NaIII :412.2
/ (2x)		-NaII :425.8	-NaIV :412.2	
Winkel:				
Ge ^{Ge} Ge : 60.4 $^{\circ}$	Ge ^{Ge} Ge :			
59.8 $^{\circ}$ (2x)	von 59.11 $^{\circ}$ bis 61.39 $^{\circ}$ (12 verschiedene Winkel)			

Maximale Fehler für HD-Phase : Ge-Ge, Na-Ge, Na-Na: ± 1 pm; Winkel: $\pm 0.1^{\circ}$.

Maximale Fehler für ND-Phase*: Ge-Ge, Na-Ge, Na-Na: < 1 pm; Winkel: $< 0.1^{\circ}$.

* nach: LLANOS (1984).

Nachbarn (316 bis 333 pm) umgeben. Umgekehrt findet man für Na_I 6 Ge- (317 bis 332 pm), 4 Na_{II} - (341 pm) und 1 Na_I -Nachbarn (347 pm) und für die Na_{II} -Atome 8 Ge- (316 bis 333 pm) und 4 Na_I -Nachbarn. Alle anderen Atome sind weiter als 420 pm entfernt. Die Koordinationszahlen für Ge und im Mittel für Na betragen damit 7:7.

In der ND-Phase sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Hier ist es schwierig, die nächsten Nachbarn eindeutig abzugrenzen. Erst über 385 pm kann ein Sprung zu deutlich größeren Abständen festgestellt werden. Wählt man diesen Wert als Grenze, so sind - von den Ge-Atomen innerhalb eines Ge_4 -Tetraeders abgesehen - die Ge_I - von 7, die Ge_{II} - von 6, die Ge_{III} - von 6 und die Ge_{IV} -Atome von 7 Na-Nachbarn umgeben. Für Na_I findet man analog 8, für Na_{II} 6, für Na_{III} 5 und für Na_{IV} 7 Ge-Nachbarn. Man erhält so für Na und Ge jeweils eine gemittelte Koordinationszahl von "6.5".

Man könnte die Grenze auch bei etwa 350 pm ziehen. Hier kann ebenfalls eine sprunghafte Änderung hin zu längeren Abständen festgestellt werden (wenn auch nicht so ausgeprägt wie über 385 pm). Dieser Wert liegt um etwa 15 pm über der größten Bindungslänge, die in HD-NaGe zwischen direkt benachbarten Na- und Ge-Atomen gemessen werden kann. Man findet in diesem Fall folgende Koordinationen: Na_I , Na_{II} : 6; Na_{III} , Na_{IV} : 5; Ge_I , Ge_{IV} : 6; Ge_{II} , Ge_{III} : 5, also im Mittel "5.5:5.5" für Na:Ge.

Obwohl es hier schwierig ist, Koordinationszahlen zu bestimmen, wird dennoch deutlich, daß gegenüber ND-NaGe in HD-NaGe die Zahl der nächsten Nachbarn angestiegen ist. Allerdings kann die beobachtete Dichtezunahme von 4.5 % nicht vernünftig mit dem Unterschied in den Koordinationen korreliert werden. Dies zeigt, daß das einfache Modell der Koordinationszahlen in diesem Fall eigentlich schon überstrapaziert wird (vgl. HOPPE, 1970).

Beim Vergleich der interatomaren Bindungsabstände und -winkel fällt auf, daß die HD-Phase wesentlich besser geordnet ist als ND-NaGe, was sich auch in der Symmetrie-Erhöhung von $\text{P}2_1/\text{c}$ (ND) auf $\text{I}4_1/\text{amd}$ (HD) ausdrückt: In ND-NaGe besetzen die Ge- und Na-Atome jeweils viermal die kristallographische Lage 4(e) des NaGe-Typs, während man in HD-NaGe (NaPb-Typ) Ge nur mehr auf einer [32(g)] und Na auf zwei Lagen [16(f) und 16(e)] findet. Die Ge-Ge-Bindungslängen in den isolierten Ge_4 -Tetraedern haben von durchschnittlich 256.5 pm in ND-NaGe auf im Mittel 257.7 pm zugenommen und die in der ND-Verbindung zwischen 294 und 384 pm liegenden interatomaren Na-Ge-Abstände haben sich auf Werte von 316 bis 333 pm eingestellt.

Abb. 33 zeigt zur Verdeutlichung einen Ausschnitt aus der NaPb-Struktur mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen. Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel in einem isolierten Ge_4 -Tetraeder sind schließlich in Abb. 34

wiedergegeben. Es zeigt sich, daß in HD-NaGe die Winkel zwischen den Tetraeder-Kanten weniger stark von 60° abweichen als in ND-NaGe. Bei der HD-Umwandlung wird also die Verzerrung der Tetraeder kleiner.

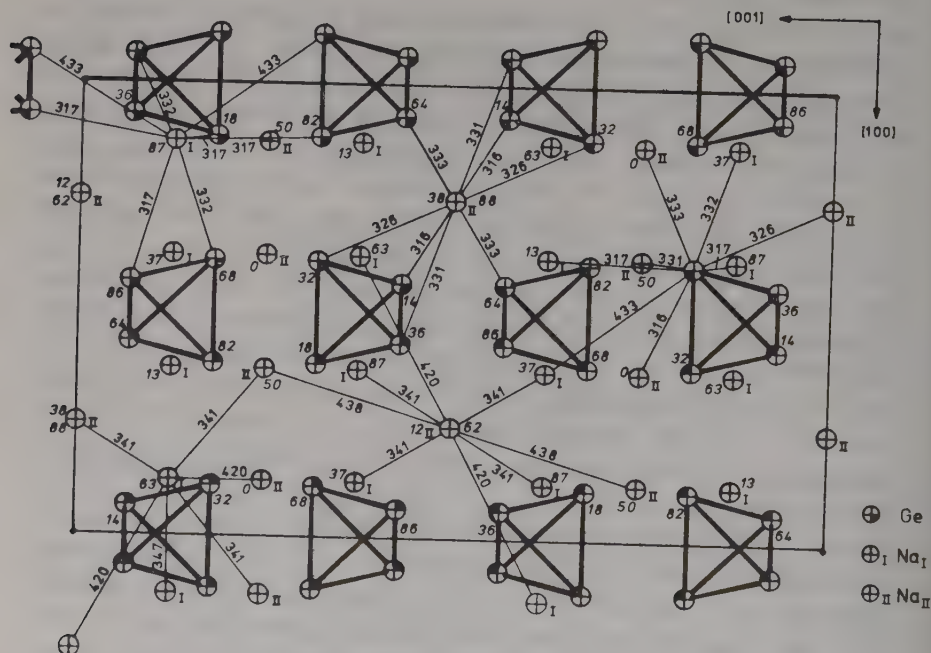
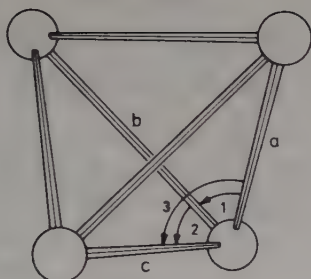


Abb. 33. Bindungsabstände (pm) in HD-NaGe (Projektion des NaPb-Strukturtyps auf die (010)-Ebene; Einheiten der relativen Höhen: 100.y).
 NaI hat 6 Ge-Nachbarn (jeweils 2 Tetraederkanten und -ecken),
 NaII hat 8 Ge-Nachbarn (jeweils 2 Tetraederflächen und -ecken) und
 Ge hat 7 NaI-/NaII-Nachbarn.

6.2.3 Eigenschaften von HD-NaGe

Die silbergraue, metallisch glänzende Phase HD-NaGe ist relativ hart und spröde. Sie zersetzt sich augenblicklich bei Kontakt mit Wasser und/oder Luft unter Bildung von farblosen Produkten. Die Reaktivität scheint insgesamt aber etwas geringer zu sein als die von ND-NaGe.



Abstände:

a: 257
b: 257
c: 259

Winkel:

1: 60.4
2: 59.8
3: 59.8

Abb. 34. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in den Ge_4 -Tetraedern.

Verhalten beim Erhitzen

Röntgenographisch konnte nachgewiesen werden, daß sich HD-NaGe bei einer Temperatur von über 280°C wieder in ND-NaGe umwandelt. Dieser Befund wird durch DTA-Untersuchungen gestützt (vgl. Abb. 35). Das Thermogramm 1 zeigt beim Aufheizen einen flachen und recht breiten exothermen Peak (a) bei $300 \pm 20^{\circ}\text{C}$ (Einwaage: 80 mg). Wird das Experiment nach dem Abkühlen wiederholt, so fehlt dieser Peak (vgl. Thermogramm 2). Als Produkt kann ND-NaGe identifiziert werden. Im Thermogramm 2 (Heizen von ND-NaGe) fällt bei etwa 280°C ein kleines endothermes Signal (b) auf, das reproduziert werden kann, dessen Ursache allerdings nicht bekannt ist.

6.2.4 Diskussion

Im Unterschied zur Phase Lithiummonogermanid, bei der die Ge-Raumnetzstruktur von ND-LiGe unter Druck in einen Schichtverband umgewandelt wird, werden in Natriummonogermanid bei einer HD-Behandlung lediglich die Bauelemente, die isolierten Ge_4 -Tetraeder, umgeordnet. Diese Tetraeder sind charakteristisch für den NaGe- (ND-Phase) und den NaPb-Strukturtyp (HD-Phase). Aber auch hier ist erkennbar, daß die metallischen Eigenschaften von Ge unter Druck insgesamt zunehmen: Bei der Umwandlung von ND-NaGe in HD-NaGe wird die Packung dichter und die Koordinationszahlen steigen an. Gleichzeitig erhöht sich die Raumgruppen-Symmetrie. Im NaPb-Strukturtyp kristallisieren bei ND ansonsten nur die Verbindungen der metallischen Elemente der IV. Hauptgruppe Sn und Pb mit den Alkalimetallen Na, K, Rb und Cs.

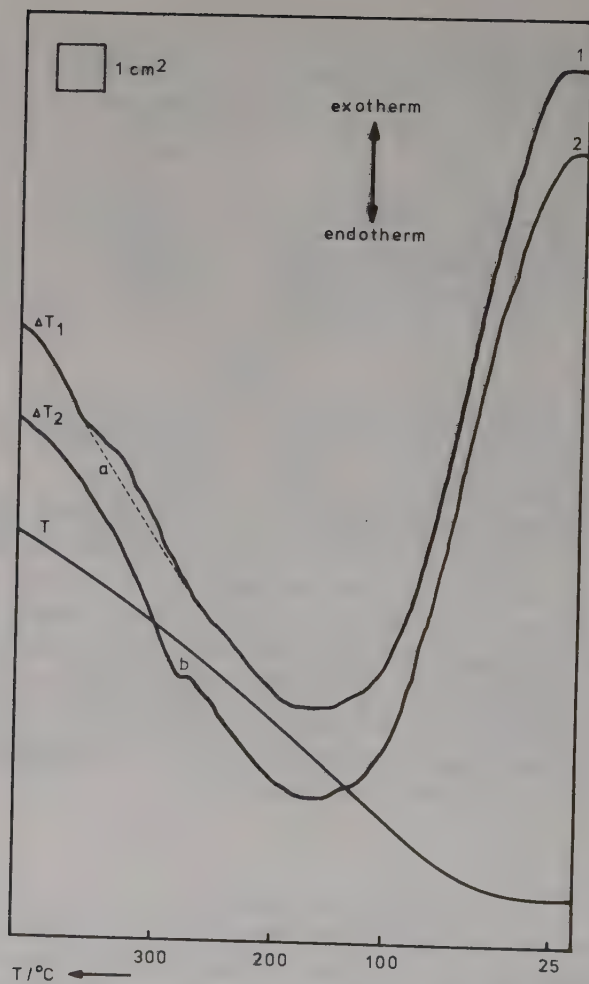


Abb. 35. Thermogramm der Phase HD-NaGe.

6.3 Druckumwandlung des NaSi-Strukturtyps ($\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)

6.3.1 HD-Experimente mit NaSi

Alle Versuche, eine HD-Phase von NaSi herzustellen, sind fehlgeschlagen. Die Experimente wurden bei einem Druck von 4 GPa im Temperaturbereich zwischen 500 und 1200°C durchgeführt. Röntgenographische Analysen der Reaktionsprodukte zeigten, daß die ND-Phase von NaSi jedesmal unverändert zurückerhalten wurde.

Gegenüber der Ausgangsverbindung konnten weder Änderungen der Gitterkonstanten, noch Verunreinigungen durch Fremdphasen festgestellt werden. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen spielen also denkbare Nebenreaktionen (wie beispielsweise mit dem BN-Tiegel), die eventuell Ergebnisse verfälschen oder HD-Umwandlungen vortäuschen könnten, keine Rolle.

6.3.2 Die Phase HD- $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$

6.3.2.1 Darstellung

Da zunächst kein Grund dafür gefunden werden konnte, weshalb sich die Phase NaSi nicht wie NaGe in eine HD-Verbindung überführen lassen sollte (vgl. auch 6.4), wurde die ternäre Phase $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ hergestellt und deren Verhalten bei hohen Drücken untersucht. $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ kristallisiert wie NaSi im NaSi-Typ (LLANOS, 1984).

Es ist schließlich geglückt, nach einem HD-Experiment bei etwa 4 GPa und einer Temperatur von $500 \pm 50^\circ\text{C}$ eine HD-Phase von $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ abzuschrecken. Wird der Versuch bei 800°C bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen wiederholt, so kann interessanterweise keine Umwandlung in eine HD-Phase nachgewiesen werden. Offensichtlich steigt der für eine strukturelle Änderung nötige statische Druck mit der Temperatur an oder anders ausgedrückt, die Temperaturerhöhung wirkt der Bildung einer HD-Phase von $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ entgegen.

6.3.2.2 Kristallstruktur

Das Guinier-Pulverdiffraktogramm der neuen Phase läßt sich wie HD-NaGe tetragonal im NaPb-Typ indizieren. Die Strukturparameter wurden ausgehend von den kristallographischen Daten von HD-NaGe wieder mit der Rietveld-Methode verfeinert (Absorptionskorrektur mit $\mu \cdot r = 0.94$; $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung). Dabei wur-

de eine statistische Besetzung der Lage 32(g) durch Si und Ge angenommen. In Tab. 22 sind die strukturellen Daten von HD- und ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} zusammengefaßt und Abb. 36 zeigt das beobachtete und nach der Rietveld-Methode berechnete Diffraktogramm.

Tab. 22. Kristallographische Daten von HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} im Vergleich zu ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}.

	HD-NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	ND-NaSi _{0.5} Ge _{0.5} Vergleichsdaten
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	I4 ₁ /acd	C2/c
Achslängen [pm]	a = 977.5(4) c = 1592.0(6)	a = 1222.4(4) b = 659.9(3) c = 1121.6(5) β = 118.6(1)
Winkel [°]		
c/a-Achsverhältnis	1.629	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	16
Volumen der Elementar- zelle [pm ³]	1521.2·10 ⁶	794.4·10 ⁶
Dichten: δ _{ber.} [g/cm ³]	2.56	2.45
Lageparameter	32 Si/Ge in 32(g) x = 0.0653(2) y = 0.1389(2) z = 0.9304(1) 16 Na _I in 16(f) x = 0.6250(4) 16 Na _{II} in 16(e) x = 0.8618(8)	8 Si/Ge _I in 8(f)* 8 Si/Ge _{II} in 8(f)* 8 Na _I in 8(f)* 8 Na _{II} in 8(f)*
Rietveld-Verfeinerung mit	3500 Meßpunkten (CuKα ₁ , 14° ≤ 2θ ≤ 84°)	
R-Werte	R _w = 6.1 % R _p = 4.7 % R _B = 1.4 %	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: LLANOS (1984).

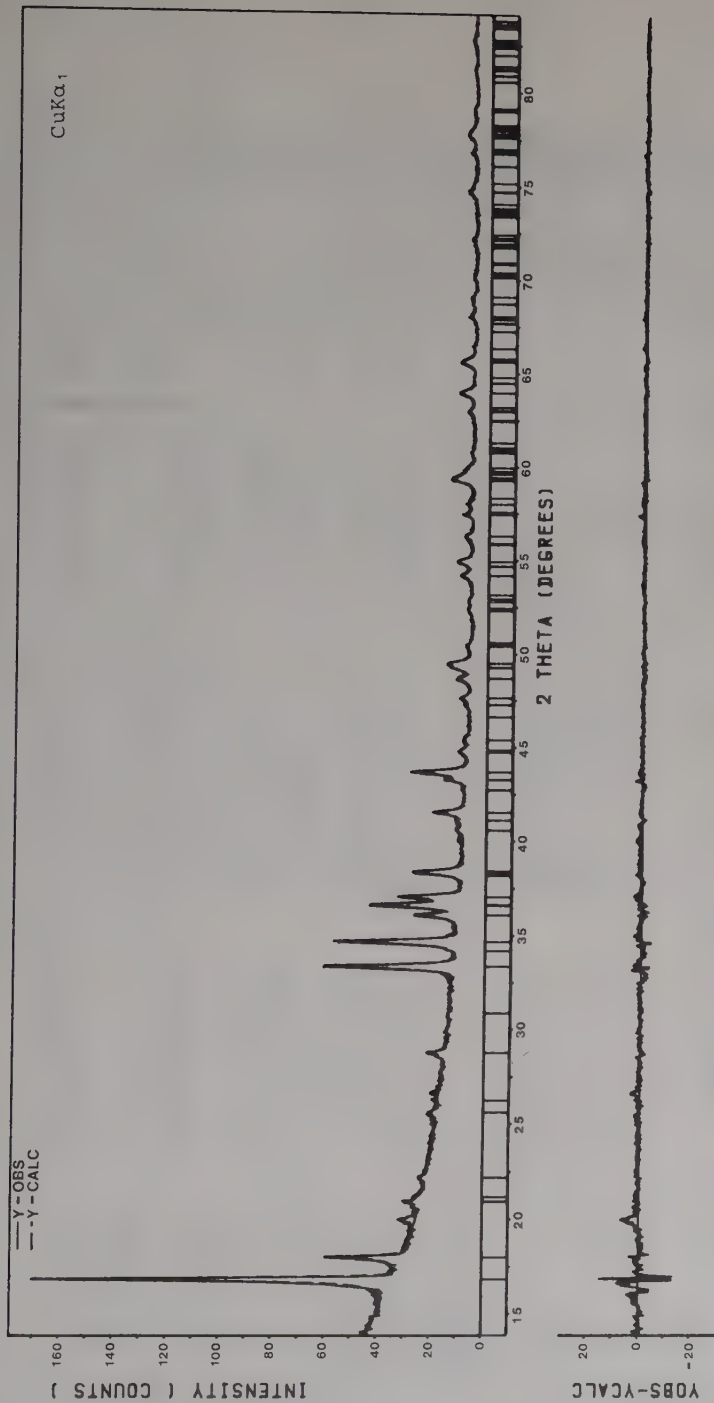


Abb. 36. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}.

Tab. 23. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) bis 450 pm und Winkel (°) für HD- und ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}.

HD-NaSi _{0.5} Ge _{0.5}		ND-NaSi _{0.5} Ge _{0.5} *	
<i>Si/Ge-Nachbarn:</i>		<i>Si/Ge_I-Nachbarn:</i>	<i>Si/Ge_{II}-Nachbarn:</i>
- Si/Ge: 251		- Si/Ge _I : 247.7	- Si/Ge _I : 247.7
- Si/Ge: 251		- Si/Ge _I : 250.5	- Si/Ge _I : 249.3
- Si/Ge: 252		- Si/Ge _I : 261.4	- Si/Ge _I : 250.5
- Si/Ge: 373		- Si/Ge _I : 445.0	- Si/Ge _I : 445.0
- Si/Ge: 424			
- Na _I : 316		- Na _{II} : 289.4	- Na _I : 303.5
- Na _I : 316		- Na _I : 311.1	- Na _{II} : 304.6
- Na _{II} : 323		- Na _{II} : 320.7	- Na _{II} : 306.1
- Na _{II} : 324		- Na _{II} : 330.4	- Na _I : 307.9
- Na _{II} : 326		- Na _I : 331.2	- Na _I : 330.2
- Na _{II} : 329		- Na _I : 341.7	- Na _I : 365.3
- Na _I : 330		- Na _I : 379.5	- Na _{II} : 376.8
- Na _I : 429			- Na _{II} : 438.0
<i>Na_I-Nachbarn:</i>	<i>Na_{II}-Nachbarn:</i>	<i>Na_I-Nachbarn:</i>	<i>Na_{II}-Nachbarn:</i>
- Si/Ge: 316 (4x)	- Si/Ge: 323 (2x)	- Si/Ge _{II} : 303.5	- Si/Ge _I : 289.4
	- Si/Ge: 324 (2x)	- Si/Ge _{II} : 307.9	- Si/Ge _{II} : 304.6
- Si/Ge: 330 (2x)	- Si/Ge: 326 (2x)	- Si/Ge _I : 311.1	- Si/Ge _{II} : 306.1
	- Si/Ge: 329 (2x)	- Si/Ge _{II} : 330.2	- Si/Ge _I : 320.7
- Si/Ge: 429 (2x)		- Si/Ge _I : 331.2	- Si/Ge _I : 330.4
		- Si/Ge _I : 341.7	- Si/Ge _{II} : 376.8
		- Si/Ge _{II} : 365.3	
		- Si/Ge _I : 379.5	- Si/Ge _{II} : 438.0
- Na _{II} : 329 (2x)	- Na _I : 329 (2x)	- Na _{II} : 346.5	- Na _{II} : 328.3
- Na _I : 346	- Na _I : 347 (2x)	- Na _{II} : 348.0	- Na _I : 346.5
- Na _{II} : 347 (2x)	- Na _I : 417 (2x)	- Na _{II} : 368.6	- Na _I : 348.0
- Na _{II} : 417 (2x)	- Na _{II} : 427 (2x)	- Na _I : 391.0	- Na _I : 368.6
		- Na _I : 408.4	- Na _I : 391.0
		- Na _{II} : 410.7	- Na _{II} : 407.7
		- Na _I : 416.2	- Na _{II} : 408.6
		- Na _I : 416.2	- Na _I : 410.7
		- Na _{II} : 429.8	- Na _I : 429.8
<u>Winkel:</u>		- Si/Ge _I Si/Ge _I Si/Ge _{II} : 60.06°	
Si/Ge Si/Ge Si/Ge: 60.3°		- Si/Ge _{II} Si/Ge _I Si/Ge _I : 58.88°	
59.9° (2x)		- Si/Ge _I Si/Ge _{II} Si/Ge _{II} : 60.53°	
		- Si/Ge _I Si/Ge _{II} Si/Ge _I : 63.29°	

Maximale Fehler (HD-Phase) : Si/Ge-Si/Ge, Na-Si/Ge, Na-Na: ±1 pm;
Winkel: ± 0.1°.

Maximale Fehler (ND-Phase)*: Ge-Ge, Na-Ge, Na-Na: <1 pm; Winkel: < 0.1°.

* nach: LLANOS (1984).

Gegenüber ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} hat die Dichte um 4.5 % zugenommen.

In Tab. 23 werden für ND- und HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} die Bindungslängen bis 450 pm zusammengefaßt (vgl. auch Abb. 37 und Abb. 38).

Die Halbmetailatome Si oder Ge sind in HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} von 7 Na-Atomen im Abstand von 316 bis 330 pm koordiniert (und von 3 weiteren Si/Ge-Atomen in den isolierten Tetraedern). Umgekehrt findet man für Na_I 6 und für Na_{II} 8 Si- bzw. Ge-Nachbarn. Die Koordinationszahlen betragen damit im Mittel 7:7 (wie bei HD-NaGe).

Es ist wiederum problematisch, die Anzahl der nächsten Nachbarn in der Phase ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} anzugeben (vgl. HD-NaGe, S. 73):

Zählt man alle Atome bis zu einer Entfernung von etwa 380 pm (ein weiteres Atom folgt erst wieder bei 438 pm), so betragen die Koordinationen wie in der HD-Phase 7:7. Der bei der HD-Umwandlung festgestellte Dichteanstieg könnte dann wie bei LiGe (vgl. S. 62) mit einer Abnahme der mittleren Abstände zwischen Na und Si/Ge von 328.5 pm (ND) auf 323 pm (HD) erklärt werden.

Wird die Grenze mit ca. 342 pm festgelegt (wie bei HD-NaGe, vgl. S. 73), so kommt man zu Koordinationszahlen von 6:6 für die Si_I/Ge_I- und Na_I-Atome und von 5:5 für die Si_{II}/Ge_{II}- und Na_{II}-Atome. Der Durchschnitt errechnet sich zu 5.5:5.5. Die mittleren Abstände zwischen Na und Si/Ge wären dann entsprechend der Druck-Abstands-Regel in der HD-Phase mit 323 pm im Vergleich zu 316.1 pm in der ND-Phase länger.

In beiden Fällen erhält man Koordinationszahlen, auf deren Grundlage die Unterschiede zwischen ND- und HD-NaGe nur unzulänglich erklärt werden können (vgl. HOPPE, 1970).

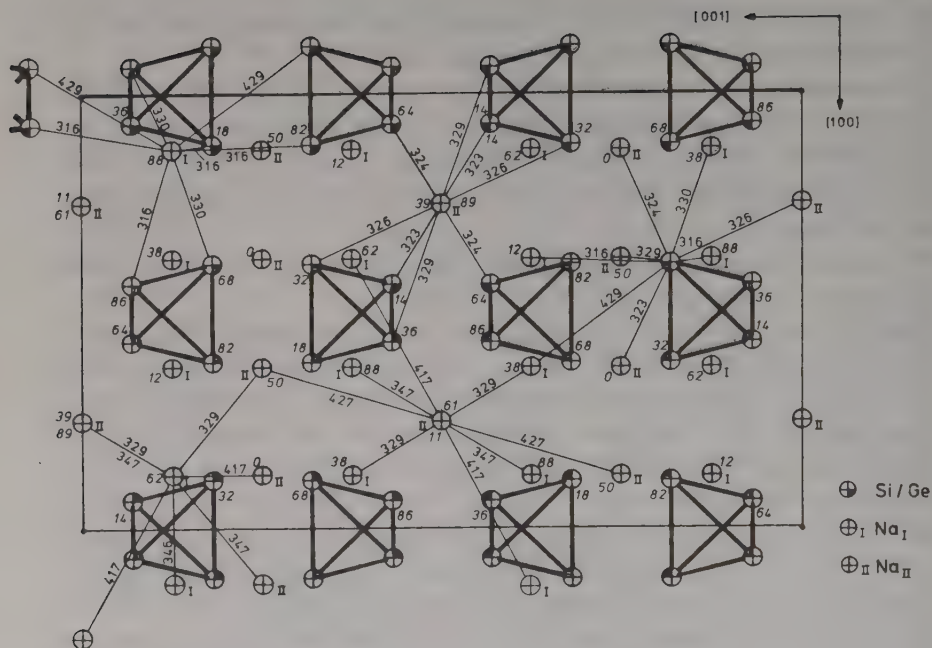
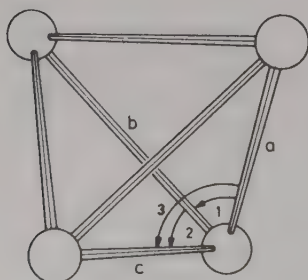


Abb. 37. Bindungsabstände (pm) in $\text{HD-NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (Projektion des NaPb-Strukturtyps auf die (010)-Ebene; Einheiten der relativen Höhen: 100.y).



Abstände:

- a: 251
- b: 251
- c: 252

Winkel:

- 1: 60.3
- 2: 59.9
- 3: 59.9

Abb. 38. $\text{HD-NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$: Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in den isolierten Tetraedern.

6.3.2.3 Eigenschaften

$\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ ist bleigrau und metallisch glänzend. Die Verbindung kann aufgrund der hohen Reaktivität gegenüber Sauerstoff oder Wasser nur in der Glove-Box verarbeitet werden.

Verhalten beim Erhitzen

Beim Erhitzen auf ungefähr 100°C wandelt sich die HD-Verbindung in ND- $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ um, was durch Heizversuche im Markröhrchen röntgenographisch verfolgt werden konnte. Das im Bereich von 30 bis etwa 285°C aufgenommene Thermogramm (vgl. 1, Abb. 39) zeigt einen exothermen Peak bei $80 \pm 10^\circ\text{C}$ (a). Während des Abkühlens und bei der Wiederholung des Experiments mit der gleichen Probe (vgl. Thermogramm 2) wurden keine weiteren thermischen Effekte registriert. Eine Pulveraufnahme bestätigte nach dem Versuch die vollständige Umwandlung in ND- $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$.

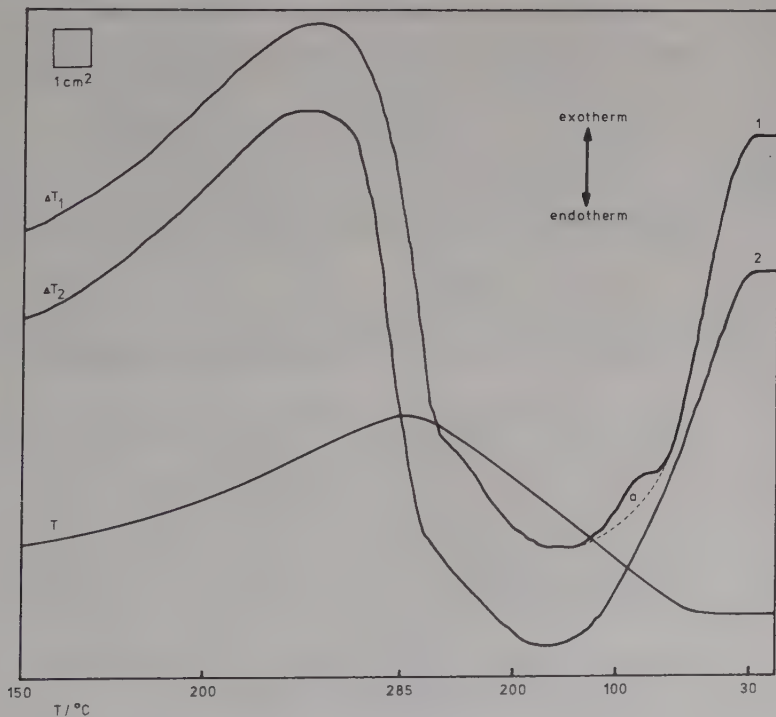


Abb. 39. Thermogramm der Phase HD- $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$.

6.3.3 Diskussion

Unter Druck verhalten sich die Phasen $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ und NaGe gleich: die Verbindungen, die bei ND in unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren, lassen sich in HD-Phasen mit NaPb -Struktur überführen. Während aber HD-NaGe bei ca. 300°C die ND-Phase zurückbildet, liegt die Umwandlungstemperatur von $\text{HD-NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ bereits bei etwa 80°C (vgl. Abb. 35, S. 76 und Abb. 39, S. 83). Der beobachtete Temperaturunterschied von über 200°C läßt den Grund vermuten, weshalb es bisher nicht gelungen ist, von NaSi eine HD-Phase herzustellen: Extrapoliert man auf den entsprechenden Transformationspunkt für NaSi , so sollte eine eventuelle HD-Phase dieser Verbindung (im NaPb -Typ) bereits bei Raumtemperatur (und ND) nicht mehr metastabil faßbar sein. Ein ähnliches Ergebnis ist zu erwarten, wenn die Umwandlungstemperaturen der HD-Monosilicide von K, Rb und Cs miteinander verglichen werden. Sie nehmen von HD-CsSi (ca. 250°C) zum HD-KSi (150°C) hin systematisch ab (vgl. S. 108). Bei einer Verbindung "HD- NaSi " sollte man demnach die niedrigste Umwandlungstemperatur messen. Wegen der unterschiedlichen Strukturtypen von ND-NaSi , ND-NaGe , $\text{ND-NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ und ND-KSi ist zwar keine quantitative Aussage möglich, aber eine HD-Phase von NaSi kann wahrscheinlich selbst nach einer erfolgreichen Druck-Umwandlung mit der wassergekühlten Belt-Apparatur bei ND und Raumtemperatur nicht abgeschreckt und damit auch nicht nachgewiesen werden.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so dürfte es aber bei Temperaturen unterhalb 0°C möglich sein, die zu erwartende HD-Phase von NaSi metastabil zu fassen. Sie sollte wie HD-NaGe und $\text{HD-NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ im NaPb -Typ kristallisieren.

Die vorliegenden kristallographischen Daten von HD-NaGe und $\text{HD-NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ gestatten es, die Strukturparameter der hypothetischen HD-NaSi -Phase abzuschätzen. Dazu sind in Tab. 24 die strukturellen Daten von allen bekannten Na-Phasen zusammengefaßt, die im NaPb -Typ kristallisieren (ND-NaPb , ND-NaSn , HD-NaGe und $\text{HD-NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$). Man erkennt, daß sich die Positionsparameter systematisch ändern und das c/a -Achsenverhältnis sich einem Wert von 1.63 nähert.

Für die postulierte HD-Phase von NaSi im NaPb -Typ sind die in Tab. 25 aufgeführten extrapolierten Strukturdaten zu erwarten.

Tab. 24. Kristallographische Daten von ND-NaPb, ND-NaSn, HD-NaGe und HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} (NaPb-Typ; $I4_1/amd$; $Z = 32$).

	ND-NaPb*	ND-NaSn**	HD-NaGe	HD-NaSi _{0.5} Ge _{0.5}
Gitterkonstanten [pm]	a = 1058.0(5) c = 1774.6(15)	a = 1046(2) c = 1739(3)	a = 984.0(3) c = 1609.6(6)	a = 977.5(4) c = 1592.0(6)
c/a-Achsverhältnis	1.677	1.663	1.636	1.629
Elementarzellvolumen [pm ³]	1986.4·10 ⁶	1902.7·10 ⁶	1558.5·10 ⁶	1521.2·10 ⁶
Dichte: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	6.16	3.96	3.26	2.56
Parameter:	32 Pb in 32(g)	32 Sn in 32(g)	32 Ge in 32(g)	32 Si/Ge in 32(g)
	x = 0.0696(13) y = 0.1186(12) z = 0.9383(8)	x = 0.0695(1) y = 0.1260(1) z = 0.9352(1)	z = 0.0666(2) y = 0.1366(2) z = 0.9311(1)	x = 0.0653(2) y = 0.1389(2) z = 0.9304(1)
	16 Na _I in 16(f)	16 Na _I in 16(f)	16 Na _I in 16(f)	16 Na _I in 16(f)
	x = 0.625	x = 0.6258(6)	x = 0.6249(4)	x = 0.6250(4)
	16 Na _{II} in 16(e)	16 Na _{II} in 16(e)	16 Na _{II} in 16(e)	16 Na _{II} in 16(e)
	x = 0.875	x = 0.8724(8)	x = 0.8747(9)	x = 0.8618(8)

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.

* nach: MARSH und SHOEMAKER (1953). ** nach: Müller und VOLK (1977).

Tab. 25. Abgeschätzte kristallographische Daten für eine denkbare HD-Phase von NaSi im NaPb-Typ.

Gitterkonstanten [pm]	a = 970 c = 1575
Lageparameter	32 Si in 32(g) x = 0.064 y = 0.141 z = 0.930 16 Na _I in 16(f) x = 0.625 16 Na _{II} in 16(e) x = 0.850

6.4 Druckumwandlung des KGe-Strukturtyps (KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe)

6.4.1 Darstellung der HD-Phasen

Die Zintl-Phasen KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe kristallisieren bei ND im KGe-Strukturtyp. Bei einem Druck von etwa 4GPa und einer Temperatur von 450 bis 600°C können alle sechs Verbindungen in HD-Phasen übergeführt werden, die bei ND und Raumtemperatur metastabil gefaßt und charakterisiert werden können (vgl. EVERS, OEHLINGER, SEXTL und WEISS, 1984).

6.4.2 Kristallstruktur

Die Guinier-Pulverdiffraktogramme der sechs HD-Phasen lassen sich ohne Ausnahme tetragonal im NaPb-Typ indizieren. HD-KSi, HD-KGe, HD-RbSi, HD-RbGe, HD-CsSi und HD-CsGe sind somit untereinander und mit HD-NaGe, HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} sowie den Monostanniden und -plumbiden von Na, K, Rb und Cs isotyp.

Wie bei den HD-Phasen der Na-Verbindungen gelang es nicht, Einkristalle zu präparieren. Die Strukturparameter wurden deshalb wiederum mit Hilfe des Rietveld-Verfahrens verfeinert. Da bereits die K-Verbindungen CuK α_1 -Strahlung relativ stark absorbieren, mußten die Guinier-Diffraktogramme mit MoK α -Strahlung aufgenommen werden. Im Unterschied zu den an früherer Stelle beschriebenen Verfeinerungen von mit CuK α_1 -Strahlung angefertigten Pulveraufnahmen tauchten hier allerdings folgende Probleme auf:

Die Reflexe der HD-Verbindungen sind gegenüber den Interferenzen der ND-Phasen verbreitert. So sind im Durchschnitt die Halbwertsbreiten um 25 bis 30 % größer als bei den ND-Phasen. Dadurch verschlechtert sich die Auflösung einzelner Reflexe, die ohnehin schon wegen der kurzwelligen MoK α -Strahlung eingeschränkt ist. Bei Gitterkonstanten zwischen 1050 und 1900 pm für die in Frage kommenden HD-Phasen führt dies bei 2 Θ -Werten von über 25 bis 30° zu "exzessiven" Peak-Überlappungen, so daß nur der 2 Θ -Bereich unterhalb dieser Grenze für die Rietveld-Anpassung sinnvoll genutzt werden kann. Wenn gleichzeitig noch eine starke Absorptionskorrektur nötig ist, können die Ergebnisse mit relativ großen Fehlern behaftet sein.

Trotz dieser Einschränkungen bereitete erfreulicherweise nur die Verfeinerung der Phase HD-CsSi Schwierigkeiten, die auf die stark unterschiedlichen Streubeiträge von Si und Cs im Verhältnis von etwa 1:15 zurückzuführen sind. Entsprechend sind die Fehlergrenzen der Si-Positionsparameter größer.

Es erschien nicht sinnvoll, Besetzungszahlen und (isotrope) Temperaturfaktoren zu verfeinern. Soweit in der Fachliteratur Debye-Waller-Faktoren für Alkalimonosilicide und -germanide angegeben sind, wurden diese, in allen anderen Fällen Werte in der gleichen Größenordnung verwendet.

Nach einer numerischen Absorptionskorrektur wurden zuerst die Parameter von HD-KSi und HD-KGe ausgehend von den kristallographischen Daten für ND-KSn (vgl. HEWAIDY, BUSMANN und KLEMM, 1964) und HD-NaGe bestimmt. Auf der Grundlage dieser Werte gelang dann die Verfeinerung der Strukturparameter von HD-RbSi, HD-RbGe, HD-CsSi und HD-CsGe.

In Tab. 26 sind die Produkte aus Schwächungskoeffizient und Markröhrchenradius ($\mu \cdot r$) nachzulesen, die für die Absorptionskorrektur verwendet wurden.

Tab. 26. Absorptionskorrektur für $MoK\alpha$ -Strahlung: Produkte aus Schwächungskoeffizient und Markröhrchenradius ($\mu \cdot r$).

Verbindung	HD-KSi	HD-KGe	HD-RbSi	HD-RbGe	HD-CsSi	HD-CsGe
$\mu \cdot r$	0.16	1.50	1.19	2.25	0.74	1.33

Die Resultate der Rietveld-Verfeinerungen sind für die einzelnen HD-Phasen auf den folgenden Seiten tabellarisch zusammengefaßt. Zum Vergleich sind jeweils auch die kristallographischen Daten der ND-Phasen im KGe-Typ angegeben. Bei den ND-Alkalimonogermaniden wurden für die Berechnung der Interatomaren Abstände und Winkel die Lageparameter von LLANOS (Einkristallmessung, 1984), bei den ND-Monosiliciden die von BUSMANN (visuelle Abschätzung der Intensitäten, 1961) benützt. Die angegebenen Gitterkonstanten stammen aus dieser Arbeit.

6.4.2.1 Die einzelnen HD-Pasen

6.4.2.1.1 Die Phase HD-KSi

Für HD-KSi wurden die in Tab. 27 zusammengefaßten Gitterkonstanten und Lageparameter errechnet. Zum Vergleich sind wichtige Daten der KSi-ND-Phase

Tab. 27. Kristallographische Daten von HD-KSi im Vergleich zu ND-KSi.

	HD-KSi	ND-KSi
Kristallsystem	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	I4 ₁ /acd	P4 ₃ n
Gitterkonstanten [pm]	a = 1059.5(1) c = 1717.1(2)	a = 1260.4(2)
c/a-Achsverhältnis	1.621	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	32
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	1927.5(2) · 10 ⁶	2002.3(4) · 10 ⁶
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	1.852 1.8	1.783 1.76*
Dichtezunahme gegenüber der ND-Phase [%]	3.9	
Lageparameter	32 Si in 32(g) x = 0.0626(4) y = 0.1534(4) z = 0.9248(2) 16 K _I in 16(f) x = 0.6204(2) 16 K _{II} in 16(e) x = 0.8548(5)	8 Si _I in 8(e) 24 Si _{II} in 24(i) 8 K _I in 8(e) 24 K _{II} in 24(i)
Rietveld-Verfeinerung mit	1000 Meßpunkten (MoK α , 5.6° ≤ 2 θ ≤ 25.6°)	
R-Werte	R _w = 5.0 % R _p = 3.9 % R _B = 0.9 %	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: SCHÄFER und KLEMM (1961).

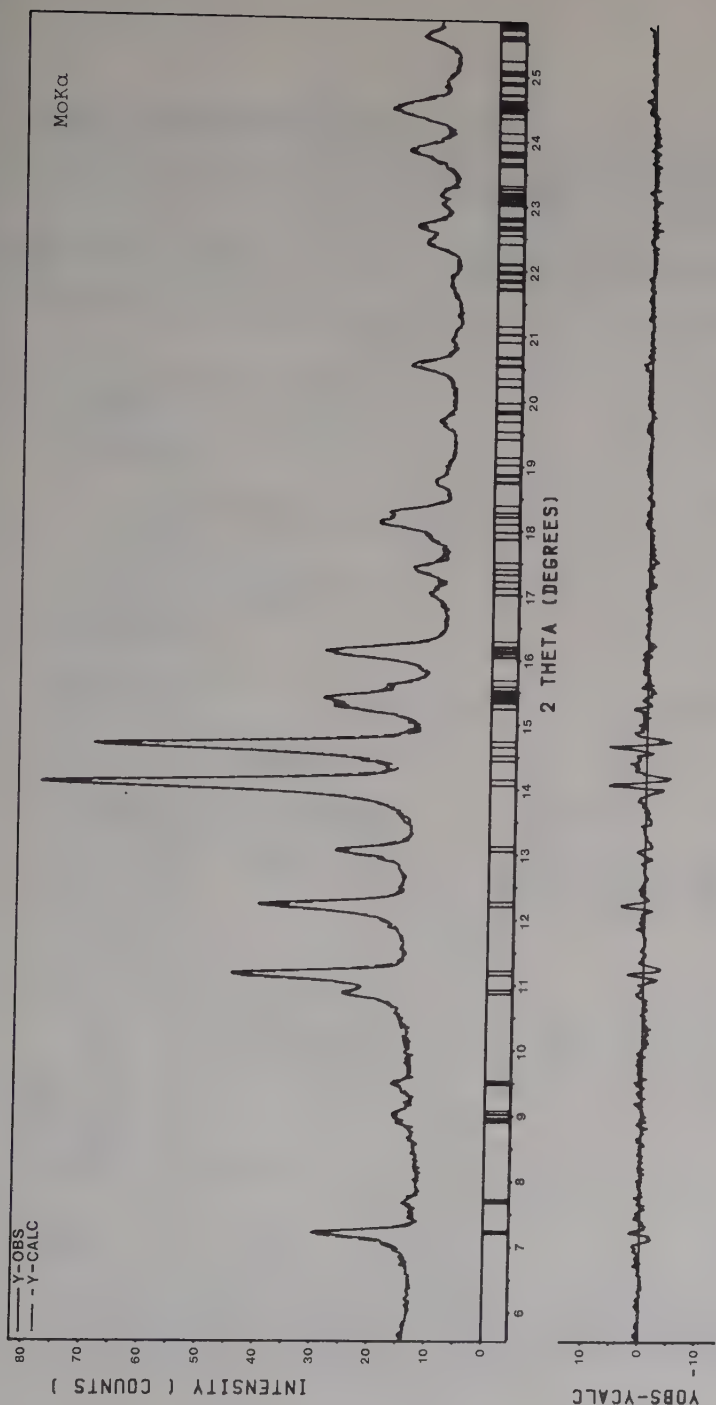


Abb. 40. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-KSi.

ebenfalls mit aufgeführt. Abb. 40 zeigt schließlich das beobachtete und berechnete Guinier-Diffraktogramm von HD-KSi und Tab. 28 enthält die interatomaren Abstände und Bindungswinkel.

Tab. 28. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) für HD- und ND-KSi.

HD-KSi		ND-KSi*	
<i>Si-Nachbarn:</i>		<i>Si_I-Nachbarn:</i>	<i>Si_{II}-Nachbarn:</i>
- Si : 243		- Si _I : 242 (3x)	- Si _{II} : 243 (3x)
- Si : 243			
- Si : 244			
- Si : 436		- Si _{II} : 518 (3x)	- Si _{II} : 486
- Si : 474			
- K _I : 348		- K _I : 349 (3x)	- K _{II} : 333
- K _{II} : 349		- K _{II} : 350 (3x)	- K _{II} : 334
- K _I : 350			- K _{II} : 346
- K _{II} : 352			- K _{II} : 354
- K _{II} : 359			- K _I : 359
- K _{II} : 362			- K _{II} : 361
- K _I : 367			
- K _I : 457		- K _{II} : 460 (3x)	- K _{II} : 455
<i>K_I-Nachbarn:</i>	<i>K_{II}-Nachbarn:</i>	<i>K_I-Nachbarn:</i>	<i>K_{II}-Nachbarn:</i>
- Si : 348 (2x)	- Si : 349 (2x)	- Si _I : 349 (3x)	- Si _{II} : 333
- Si : 350 (2x)	- Si : 352 (2x)	- Si _{II} : 359 (3x)	- Si _{II} : 334
- Si : 367 (2x)	- Si : 359 (2x)		- Si _{II} : 346
	- Si : 362 (2x)		- Si _I : 350
			- Si _{II} : 354
			- Si _{II} : 361
- Si : 457 (2x)		- Si _{II} : 476 (3x)	- Si _{II} : 455
- K _{II} : 356 (2x)	- K _I : 356 (2x)	- K _{II} : 363 (3x)	- K _I : 363
- K _I : 361	- K _I : 380 (2x)	- K _{II} : 413 (3x)	- K _{II} : 390
- K _{II} : 380 (2x)	- K _I : 448 (2x)	- K _{II} : 463 (3x)	- K _I : 413
- K _{II} : 448 (2x)	- K _{II} : 457 (2x)		- K _{II} : 417 (2x)
			- K _{II} : 433 (2x)
			- K _{II} : 444
			- K _I : 463
<u>Winkel:</u>			
Si ^{Si} Si : 59.9° (2x)		Si _I Si _{II} Si _{II} : 60° (3x)	Si _{II} Si _{II} Si _{II} : 60.1° (2x) 60.0°
60.3°			

Maximale Fehler (HD-Phase) : Si-Si, K-Si, K-K: ± 1 pm; Winkel: $\pm 0.1^{\circ}$.

Maximale Fehler (ND-Phase)*: Si-Si, K-Si, K-K: ± 1 pm; Winkel: $\pm 0.1^{\circ}$.

* nach: BUSMANN (1961); vgl. S. 87.

6.4.2.1.2 Die Phase HD-KGe

In Tab. 29 sind die strukturellen Daten von HD- und von ND-KGe einander gegenübergestellt, Abb. 41 zeigt das beobachtete und berechnete Diffrakto-

Tab. 29. Kristallographische Daten von HD-KGe im Vergleich zu ND-KGe.

	HD-KGe	ND-KGe
Kristallsystem	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	I4 ₁ /acd	P4 ₃ n
Gitterkonstanten [pm]	a = 1073.3(1) c = 1743.1(2)	a = 1276.8(2)
c/a-Achsverhältnis	1.624	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	32
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	2008.0(2) · 10 ⁶	2081.5(4) · 10 ⁶
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	2.956 -----	2.852 2.78*
Dichtezunahme gegenüber der ND-Phase [%]	3.6	
Lageparameter	32 Ge in 32(g) x = 0.0630(4) y = 0.1464(4) z = 0.9269(2) 16 K _I in 16(f) x = 0.621(1) 16 K _{II} in 16(e) x = 0.857(1)	8 Ge _I in 8(e) 24 Ge _{II} in 24(i) 8 K _I in 8(e) 24 K _{II} in 24(i)
Rietveld-Verfeinerung mit	1000 Meßpunkten (MoK α , 5.6° $\leq$ 2 θ $\leq$ 25.6°)	
R-Werte	R _W = 5.0 % R _P = 3.8 % R _B = 0.7 %	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: SCHÄFER und KLEMM (1961).

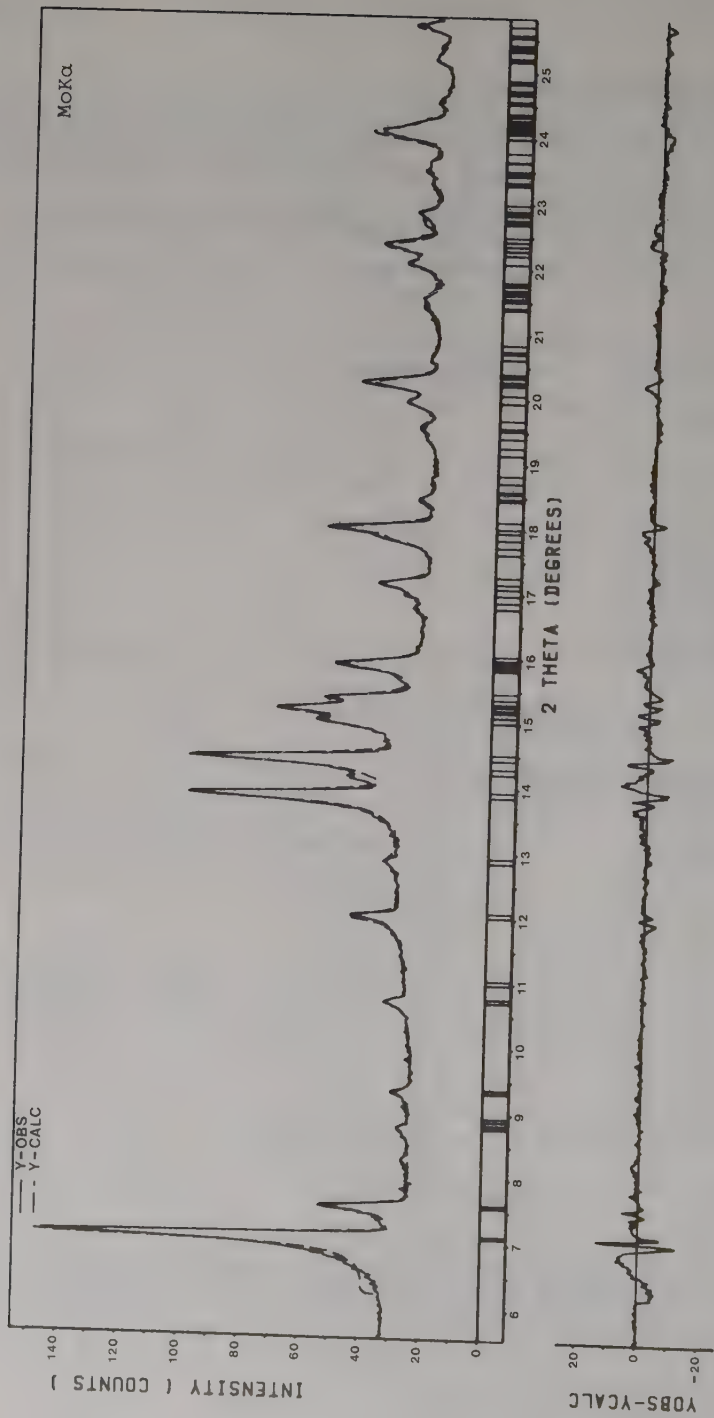


Abb. 41. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-KGe.

gramm und Tab. 30 schließlich enthält wichtige interatomare Abstände.

Tab. 30. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) für HD- und ND-KGe.

HD-KGe		ND-KGe*	
Ge-Nachbarn:		Ge_I-Nachbarn:	Ge_{II}-Nachbarn:
- Ge : 258		- Ge _I : 256.4 (3x)	- Ge _{II} : 255.8 (2x)
- Ge : 258			- Ge _{II} : 258.0
- Ge : 260			
- Ge : 427		- Ge _{II} : 521.4 (3x)	- Ge _{II} : 487.9
- Ge : 476			
- K _I : 351		- K _I : 349.8 (3x)	- K _{II} : 335.6
- K _I : 352		- K _{II} : 350.0 (3x)	- K _{II} : 338.4
- K _{II} : 356			- K _{II} : 346.7
- K _{II} : 357			- K _{II} : 356.6
- K _{II} : 361			- K _{II} : 361.3
- K _{II} : 362			- K _I : 361.5
- K _I : 367			
- K _I : 465		- K _{II} : 466.3 (3x)	- K _{II} : 464.4
K_I-Nachbarn:	K_{II}-Nachbarn:	K_I-Nachbarn:	K_{II}-Nachbarn:
- Ge : 351 (2x)	- Ge : 356 (2x)	- Ge _I : 349.8 (3x)	- Ge _{II} : 335.6
- Ge : 352 (2x)	- Ge : 357 (2x)	- Ge _{II} : 361.5 (3x)	- Ge _{II} : 338.4
- Ge : 367 (2x)	- Ge : 361 (2x)		- Ge _{II} : 346.7
	- Ge : 362 (2x)		- Ge _I : 350.0
			- Ge _{II} : 356.6
			- Ge _{II} : 361.3
- Ge : 465 (2x)		- Ge _{II} : 481.6 (3x)	- Ge _{II} : 464.4
- K _{II} : 362 (2x)	- K _I : 362 (2x)	- K _{II} : 368.7 (3x)	- K _I : 368.7
- K _I : 367	- K _I : 383 (2x)	- K _{II} : 421.5 (3x)	- K _{II} : 394.0
- K _{II} : 383 (2x)	- K _I : 455 (2x)	- K _{II} : 465.9 (3x)	- K _I : 421.5
- K _{II} : 455 (2x)	- K _{II} : 465 (2x)		- K _{II} : 424.8 (2x)
			- K _{II} : 437.9 (2x)
			- K _{II} : 450.1
			- K _I : 465.9
Winkel:		Ge_IGe_IGe_I : 60°	Ge_{II}Ge_{II}Ge_{II} : 60.6°
Ge ^{Ge} Ge : 59.7° (2x)		(3x)	(2x) 59.7°
60.6°			

Maximale Fehler (HD-Phase) : Ge-Ge, K-Ge, K-K: ±2 pm; Winkel: ± 0.2°.

Maximale Fehler (ND-Phase)*: Ge-Ge, K-Ge, K-K: <1 pm; Winkel: < 0.1°.

* nach: LLANOS (1984); vgl. S. 87.

6.4.2.1.3 Die Phase HD-RbSi

Die mit dem Rietveld-Verfahren ermittelten Strukturparameter von HD-RbSi sind in Tab. 31 den Kristalldaten von ND-RbSi gegenübergestellt. Abb. 42 zeigt das beobachtete und berechnete Diffraktogramm von HD-RbSi. Es fällt auf, daß

Tab. 31. Kristallographische Daten von HD-RbSi im Vergleich zu ND-RbSi.

	HD-RbSi	ND-RbSi
Kristallsystem	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	I4 ₁ /acd	P4 ₃ n
Gitterkonstanten [pm]	a = 1094.1(3) c = 1777.1(6)	a = 1303.3(4)
c/a-Achsverhältnis	1.624	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	32
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	2127.3(7) · 10 ⁶	2213.8(7) · 10 ⁶
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	2.836 -----	2.726 2.73*
Dichtezunahme gegenüber der ND-Phase [%]	4.0	
Lageparameter	32 Si in 32(g) x = 0.061(1) y = 0.152(1) z = 0.921(1) 16 Rb _I in 16(f) x = 0.619(1) 16 Rb _{II} in 16(e) x = 0.854(1)	8 Si _I in 8(e) 24 Si _{II} in 24(i) 8 Rb _I in 8(e) 24 Rb _{II} in 24(i)
Rietveld-Verfeinerung mit	1000 Meßpunkten (MoK α , 5.6° ≤ 2 θ ≤ 25.6°)	
R-Wert	R _W = 1.2 % **	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: SCHÄFER und KLEMM (1961). ** vgl. S. 37.

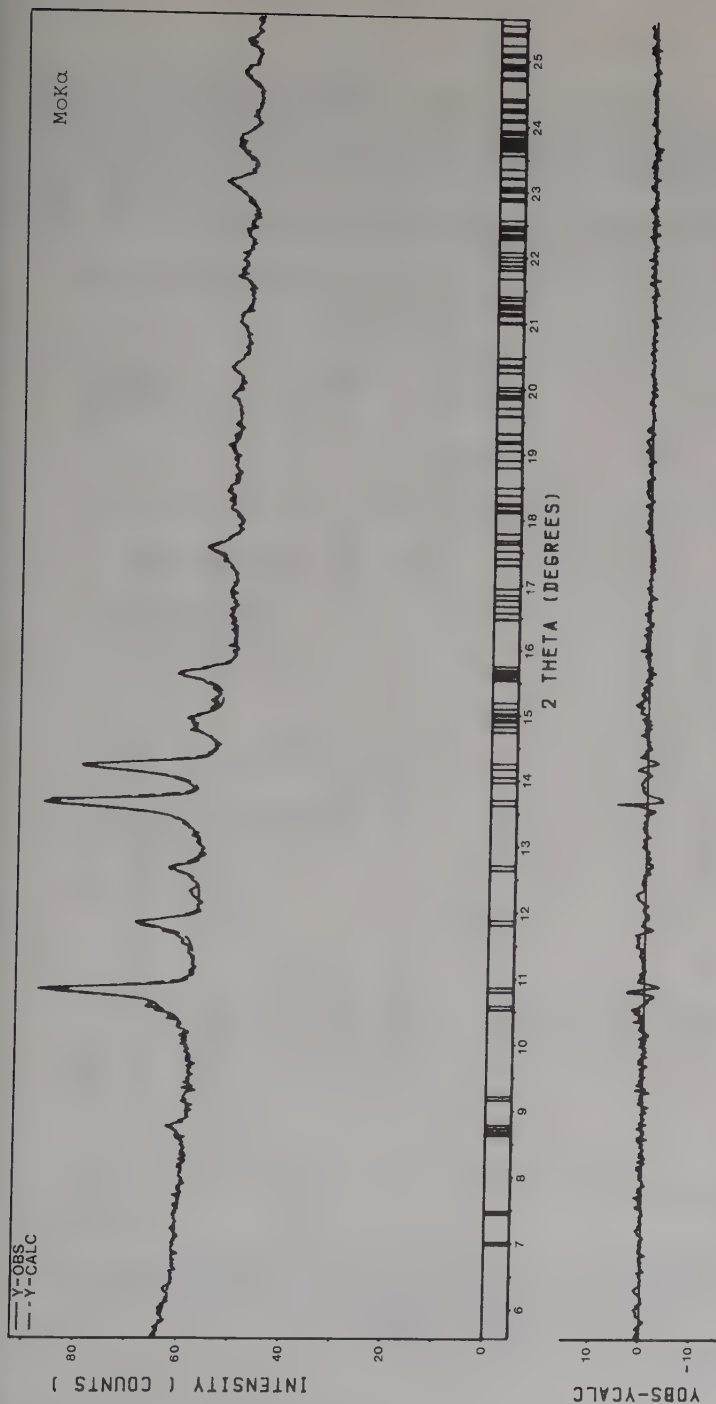


Abb. 42. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-RbSi.

der Untergrund im Verhältnis zu den Reflexintensitäten recht hoch ist, was auf die Röntgen-Fluoreszenz von Rb mit MoK α -Strahlung zurückzuführen ist. In Tab. 32 können wichtige Bindungslängen und -winkel nachgelesen werden.

Tab. 32. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) für HD- und ND-RbSi.

HD-RbSi		ND-RbSi*	
<i>Si-Nachbarn:</i>		<i>Si_I-Nachbarn:</i>	<i>Si_{II}-Nachbarn:</i>
- Si : 242		- Si _I : 243 (3x)	- Si _{II} : 244 (3x)
- Si : 242			
- Si : 253			
- Si : 455		- Si _{II} : 538 (3x)	- Si _{II} : 505
- Si : 500			
- Rb _I : 359		- Rb _I : 360 (3x)	- Rb _{II} : 345
- Rb _I : 360		- Rb _{II} : 365 (3x)	- Rb _{II} : 345
- Rb _{II} : 366			- Rb _{II} : 362
- Rb _I : 369			- Rb _{II} : 365
- Rb _{II} : 372			- Rb _I : 375
- Rb _{II} : 375			- Rb _{II} : 376
- Rb _I : 376			
- Rb _I : 476		- Rb _{II} : 475 (3x)	- Rb _{II} : 470
<i>Rb_I-Nachbarn:</i>	<i>Rb_{II}-Nachbarn:</i>	<i>Rb_I-Nachbarn:</i>	<i>Rb_{II}-Nachbarn:</i>
- Si : 360 (2x)	- Si : 359 (2x)	- Si _I : 360 (3x)	- Si _{II} : 345
- Si : 369 (2x)	- Si : 366 (2x)	- Si _{II} : 375 (3x)	- Si _{II} : 345
- Si : 376 (2x)	- Si : 372 (2x)		- Si _{II} : 362
	- Si : 375 (2x)		- Si _I : 365
			- Si _{II} : 365
			- Si _{II} : 376
- Si : 476 (2x)		- Si _{II} : 491 (3x)	- Si _{II} : 470
- Rb _I : 368	- Rb _I : 369 (2x)	- Rb _{II} : 375 (3x)	- Rb _I : 375
- Rb _{II} : 369 (2x)	- Rb _I : 392 (2x)	- Rb _{II} : 427 (3x)	- Rb _{II} : 404
- Rb _{II} : 392 (2x)	- Rb _I : 462 (2x)	- Rb _{II} : 479 (3x)	- Rb _I : 427
- Rb _{II} : 462 (2x)	- Rb _{II} : 473 (2x)		- Rb _{II} : 431 (2x)
			- Rb _{II} : 448 (2x)
			- Rb _{II} : 459
			- Rb _I : 479
<u>Winkel:</u>		<i>Si_ISi_ISi_I : 60°</i>	<i>Si_{II}Si_{II}Si_{II} : 60.1°</i>
<i>Si¹Si¹Si¹ : 58.6° (2x)</i>		<i>(3x)</i>	<i>(2x) 60.0°</i>
<i>62.9°</i>			

Maximale Fehler (HD-Phase) : Si-Si: ± 5 pm; Rb-Si: ± 3 pm; Rb-Rb: ± 2 pm; Winkel: $\pm 0.5^{\circ}$.

Maximale Fehler (ND-Phase)*: Si-Si, Rb-Si, Rb-Rb: ± 1 pm; Winkel: $\pm 0.1^{\circ}$.

* nach: BUSMANN (1961); vgl. S. 87.

6.4.2.1.4 Die Phase HD-RbGe

In Tab. 33 sind die strukturellen Daten von ND- und HD-RbGe aufgelistet und Abb. 43 enthält das beobachtete und berechnete Diffraktogramm. Wie bei HD-RbSi beeinträchtigt die Röntgenfluoreszenz von Rb mit MoK α die Qualität des

Tab. 33. Kristallographische Daten von HD-RbGe im Vergleich zu ND-RbGe.

	HD-RbGe	ND-RbGe
Kristallsystem	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	I4 ₁ /acd	P4 ₃ n
Gitterkonstanten [pm]	a = 1107.4(3) c = 1800.5(5)	a = 1320.0(4)
c/a-Achsverhältnis	1.626	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	32
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	2208.0(7)·10 ⁶	2300.0(7)·10 ⁶
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	3.804 3.9	3.652 3.63*
Dichtezunahme gegenüber der ND-Phase [%]	4.2	
Lageparameter	32 Ge in 32(g) x = 0.062(1) y = 0.150(1) z = 0.925(1) 16 Rb _I in 16(f) x = 0.621(1) 16 Rb _{II} in 16(e) x = 0.851(1)	8 Ge _I in 8(e) 24 Ge _{II} in 24(i) 8 Rb _I in 8(e) 24 Rb _{II} in 24(i)
Rietveld-Verfeinerung mit	1000 Meßpunkten (MoK α , 5.6° ≤ 2 θ ≤ 25.6°)	
R-Wert	R _W = 1.6 % **	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: SCHÄFER und KLEMM (1961). ** vgl. Seite 37.

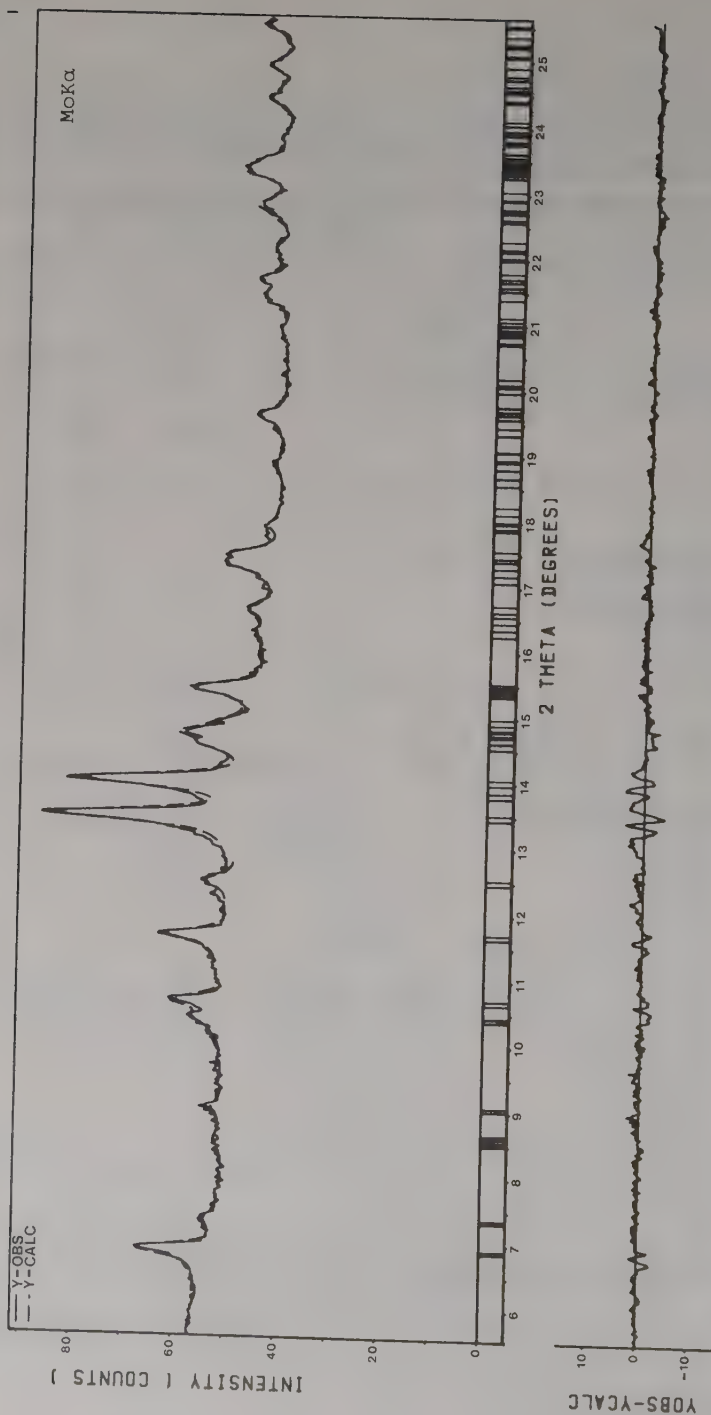


Abb. 43. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-RbGe.

Guinier-Diffraktogramms. Tab. 34 schließlich gibt über wichtige interatomare Abstände und Bindungswinkel Auskunft.

Tab. 34. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) für HD- und ND-RbGe.

HD-RbGe		ND-RbGe*	
<i>Ge-Nachbarn:</i>		<i>Ge_I-Nachbarn:</i>	<i>Ge_{II}-Nachbarn:</i>
- Ge : 258		- Ge _I : 255.7 (3x)	- Ge _{II} : 255.5 (2x)
- Ge : 258			- Ge _{II} : 258.5
- Ge : 261			
- Ge : 450		- Ge _{II} : 544 (3x)	- Ge _{II} : 509.2
- Ge : 496			
- Rb _I : 363		- Rb _I : 363.5 (3x)	- Rb _{II} : 349.2
- Rb _I : 367		- Rb _{II} : 365.1 (3x)	- Rb _{II} : 351.6
- Rb _{II} : 369			- Rb _{II} : 361.8
- Rb _{II} : 371			- Rb _{II} : 369.9
- Rb _{II} : 373			- Rb _{II} : 376.2
- Rb _{II} : 375			- Rb _I : 376.4
- Rb _I : 380			
- Rb _I : 480		- Rb _{II} : 480.3 (3x)	- Rb _{II} : 477.5
<i>Rb_I-Nachbarn:</i>	<i>Rb_{II}-Nachbarn:</i>	<i>Rb_I-Nachbarn:</i>	<i>Rb_{II}-Nachbarn:</i>
- Ge : 363 (2x)	- Ge : 369 (2x)	- Ge _I : 363.5 (3x)	- Ge _{II} : 349.2
- Ge : 367 (2x)	- Ge : 371 (2x)	- Ge _{II} : 376.4 (3x)	- Ge _{II} : 351.6
- Ge : 380 (2x)	- Ge : 373 (2x)		- Ge _{II} : 361.8
	- Ge : 375 (2x)		- Ge _I : 365.1
			- Ge _{II} : 369.9
			- Ge _{II} : 376.2
- Ge : 480 (2x)		- Ge _{II} : 496.6 (3x)	- Ge _{II} : 477.5
- Rb _{II} : 369 (2x)	- Rb _I : 369 (2x)	- Rb _{II} : 379.1 (3x)	- Rb _I : 379.1
- Rb _I : 379	- Rb _I : 401 (2x)	- Rb _{II} : 435.1 (3x)	- Rb _{II} : 406.9
- Rb _{II} : 401 (2x)	- Rb _I : 470 (2x)	- Rb _{II} : 483.4 (3x)	- Rb _I : 435.1
- Rb _{II} : 470 (2x)	- Rb _{II} : 477 (2x)		- Rb _{II} : 438.3 (2x)
			- Rb _{II} : 453.2 (2x)
			- Rb _{II} : 465.6
			- Rb _I : 483.4
<u>Winkel:</u>			
Ge ^{Ge} Ge : 59.6 $^{\circ}$ (2x)		Ge _I ^{Ge_I} Ge _I : 60 $^{\circ}$ (3x)	Ge _{II} ^{Ge_{II}} Ge _{II} : 60.8 $^{\circ}$ (2x)
60.8 $^{\circ}$			59.6 $^{\circ}$

Maximale Fehler (HD-Phase) : Ge-Ge: ± 3 pm; Rb-Ge, Rb-Rb: ± 2 pm;
Winkel: $\pm 0.5^{\circ}$.

Maximale Fehler (ND-Phase)*: Ge-Ge, Rb-Ge, Rb-Rb: ± 1 pm; Winkel: $\pm 0.1^{\circ}$.

* nach: LLANOS (1984); vgl. S. 87.

6.4.2.1.5 Die Phase HD-CsSi

Tab. 35 enthält die kristallographischen Daten von ND- und HD-CsSi. Das beobachtete und nach der Rietveld-Methode berechnete Diffraktogramm zeigt Abb. 44. Bezüglich der Bindungslängen und -winkel vgl. Tab. 36.

Tab. 35. Kristallographische Daten von HD-CsSi im Vergleich zu ND-CsSi.

	HD-CsSi	ND-CsSi
Kristallsystem	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	I4 ₁ /acd	P4 ₃ n
Gitterkonstanten [pm]	a = 1132.9(1) c = 1839.1(2)	a = 1349.1(4)
c/a-Achsverhältnis	1.623	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	32
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	2360.4(2) · 10 ⁶	2455.5(7) · 10 ⁶
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	3.624 -----	3.484 3.48*
Dichtezunahme gegenüber der ND-Phase [%]	4.0	
Lageparameter	32 Si in 32(g) x = 0.053(2) y = 0.161(2) z = 0.923(1) 16 Cs _I in 16(f) x = 0.619(1) 16 Cs _{II} in 16(e) x = 0.856(1)	8 Si _I in 8(e) 24 Si _{II} in 24(i) 8 Cs _I in 8(e) 24 Cs _{II} in 24(i)
Rietveld-Verfeinerung mit	1000 Meßpunkten (MoK α , 5.6° ≤ 2 θ ≤ 25.6°)	
R-Werte	R _w = 7.7 % R _p = 5.8 % R _B = 2.8 %	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.
* nach: SCHÄFER und KLEMM (1961).

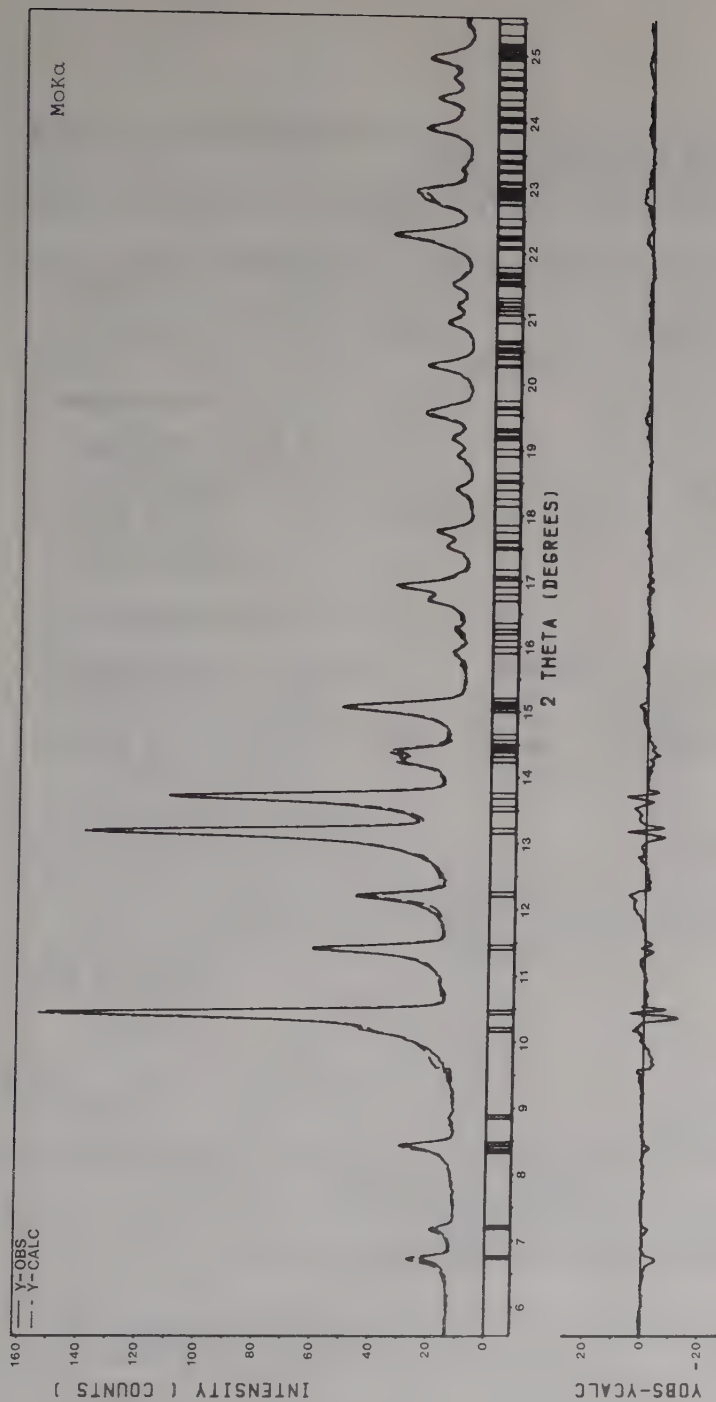


Abb. 44. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-CsSi.

Tab. 36. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) für HD- und ND-CsSi.

HD-CsSi		ND-CsSi*	
Si-Nachbarn:		Si_I-Nachbarn:	Si_{II}-Nachbarn:
- Si : 235**		- Si _I : 240 (3x)	- Si _{II} : 245
- Si : 242**			- Si _{II} : 247 (2x)
- Si : 242**			
- Si : 477		- Si _{II} : 564 (3x)	- Si _{II} : 524
- Cs _{II} : 374		- Cs _I : 373 (3x)	- Cs _{II} : 357
- Cs _{II} : 377		- Cs _{II} : 383 (3x)	- Cs _{II} : 358
- Cs _I : 380			- Cs _{II} : 375
- Cs _{II} : 381			- Cs _{II} : 381
- Cs _I : 384			- Cs _I : 392
- Cs _I : 394			- Cs _{II} : 392
- Cs _{II} : 401			
- Cs _I : 481		- Cs _{II} : 490 (3x)	- Cs _{II} : 486
Cs_I-Nachbarn:	Cs_{II}-Nachbarn:	Cs_I-Nachbarn:	Cs_{II}-Nachbarn:
- Si : 380 (2x)	- Si : 374 (2x)	- Si _I : 373 (3x)	- Si _{II} : 357
- Si : 384 (2x)	- Si : 377 (2x)	- Si _{II} : 392 (3x)	- Si _{II} : 358
- Si : 394 (2x)	- Si : 381 (2x)		- Si _{II} : 375
	- Si : 401 (2x)		- Si _{II} : 381
			- Si _I : 383
			- Si _{II} : 392
- Si : 481 (2x)		- Si _{II} : 508 (3x)	- Si _{II} : 486
- Cs _I : 380	- Cs _I : 383 (2x)	- Cs _{II} : 386 (3x)	- Cs _I : 386
- Cs _{II} : 383 (2x)	- Cs _I : 405 (2x)	- Cs _{II} : 444 (3x)	- Cs _{II} : 416
- Cs _{II} : 405 (2x)	- Cs _I : 478 (2x)	- Cs _{II} : 497 (3x)	- Cs _I : 444
- Cs _{II} : 478 (2x)	- Cs _{II} : 490 (2x)		- Cs _{II} : 445 (2x)
			- Cs _{II} : 466 (2x)
			- Cs _{II} : 473
			- Cs _I : 497
Winkel:			
Si ¹ Si ¹ Si : 57.9°		Si _I Si _I Si _{II} : 60°	Si _{II} Si _{II} Si _{II} : 59.6°
61.0° (2x)		(3x)	(2x) 60.2°

Maximale Fehler (HD-Phase) : Si-Si: ±5 pm; Cs-Si: ±3 pm; Cs-Cs: ± 1 pm;
Winkel: ±0.5°

Maximale Fehler (ND-Phase)*: Si-Si, Cs-Si, Cs-Cs: ±3 pm; Winkel: ± 0.5°.

* nach: BUSMANN (1961); vgl. S. 87.

** Si-Si-Bindungslängen möglicherweise zu kurz; vgl. S. 86.

6.4.2.1.6 Die Phase HD-CsGe

In Tab. 37 sind die strukturellen Daten von ND- und HD-CsGe einander gegenübergestellt, Abb. 45 enthält das beobachtete und berechnete Diffrakto-

Tab. 37. Kristallographische Daten von HD-CsGe im Vergleich zu ND-CsGe.

	HD-CsGe	ND-CsGe
Kristallsystem	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	$I4_1/acd$	$P\bar{4}3n$
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1148.2(1)$ $c = 1864.2(2)$	$a = 1364.7(4)$
c/a-Achsverhältnis	1.624	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	32	32
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	$2457.7(2) \cdot 10^6$	$2541.6(7) \cdot 10^6$
Dichten: $\delta_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] $\delta_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	4.444 -----	4.297 4.28*
Dichtezunahme gegenüber der ND-Phase [%]	3.4	
Lageparameter	32 Ge in 32(g) $x = 0.059(1)$ $y = 0.155(1)$ $z = 0.925(1)$ 16 Cs _I in 16(f) $x = 0.617(1)$ 16 Cs _{II} in 16(e) $x = 0.856(1)$	8 Ge _I in 8(e) 24 Ge _{II} in 24(i) 8 Cs _I in 8(e) 24 Cs _{II} in 24(i)
Rietveld-Verfeinerung mit	1000 Meßpunkten (MoK α , $5.6^\circ \leq 2\theta \leq 25.6^\circ$)	
R-Werte	$R_w = 8.1 \%$ $R_p = 6.3 \%$ $R_B = 1.9 \%$	

Die eingeklammerten Zahlenwerte geben die Standardabweichungen an.

* nach: SCHÄFER und KLEMM (1961).

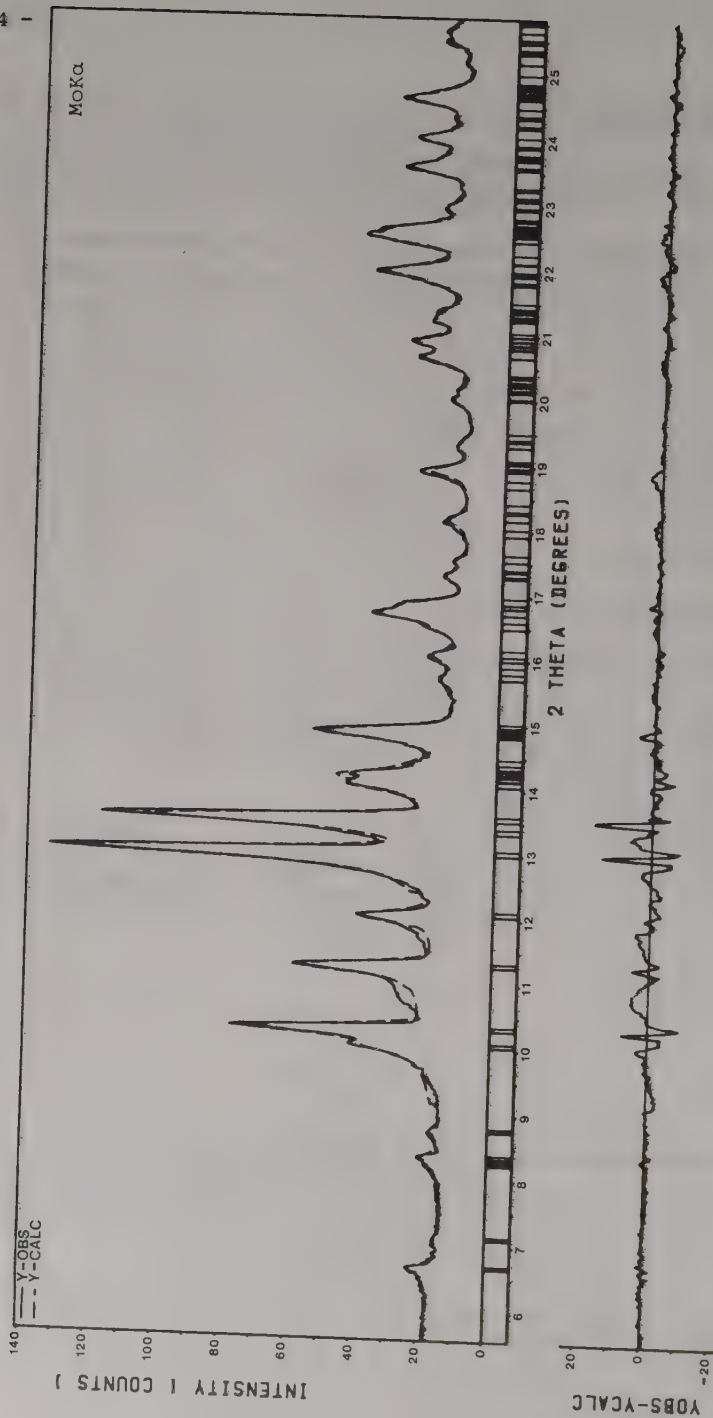


Abb. 45. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-CsGe.

gramm und Tab. 38 wichtige interatomare Abstände und Winkel.

Tab. 38. Anzahl der nächsten Nachbarn, interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) für HD- und ND-CsGe.

HD-CsGe		ND-CsGe*	
Ge-Nachbarn:		Ge_I-Nachbarn:	Ge_{II}-Nachbarn:
- Ge : 257		- Ge _I : 255.9 (3x)	- Ge _{II} : 255.0 (2x)
- Ge : 260			- Ge _{II} : 258.3
- Ge : 260			
- Ge : 473		- Ge _{II} : 567 (3x)	- Ge _{II} : 531.9
- Cs _{II} : 378		- Cs _I : 376.9 (3x)	- Cs _{II} : 362.7
- Cs _I : 380		- Cs _{II} : 381.9 (3x)	- Cs _{II} : 362.8
- Cs _{II} : 384			- Cs _{II} : 379.6
- Cs _I : 384			- Cs _{II} : 381.2
- Cs _{II} : 386			- Cs _I : 391.3
- Cs _{II} : 397			- Cs _{II} : 392.0
- Cs _I : 399			
- Cs _I : 489		- Cs _{II} : 497.6 (3x)	- Cs _{II} : 490.0
Cs_I-Nachbarn:	Cs_{II}-Nachbarn:	Cs_I-Nachbarn:	Cs_{II}-Nachbarn:
- Ge : 380 (2x)	- Ge : 378 (2x)	- Ge _I : 376.9 (3x)	- Ge _{II} : 362.7
- Ge : 384 (2x)	- Ge : 384 (2x)	- Ge _{II} : 391.3 (3x)	- Ge _{II} : 362.8
- Ge : 399 (2x)	- Ge : 386 (2x)		- Ge _{II} : 379.6
	- Ge : 397 (2x)		- Ge _{II} : 381.2
			- Ge _I : 381.9
			- Ge _{II} : 392.0
- Ge : 489 (2x)		- Ge _{II} : 514.3 (3x)	- Ge _{II} : 490.0
- Cs _I : 380	- Cs _I : 391 (2x)	- Cs _{II} : 392.7 (3x)	- Cs _I : 392.7
- Cs _{II} : 391 (2x)	- Cs _I : 409 (2x)	- Cs _{II} : 446.8 (3x)	- Cs _{II} : 425.0
- Cs _{II} : 409 (2x)	- Cs _I : 483 (2x)	- Cs _{II} : 502.1 (3x)	- Cs _I : 446.8
- Cs _{II} : 483 (2x)	- Cs _{II} : 497 (2x)		- Cs _{II} : 450.5 (2x)
			- Cs _{II} : 467.6 (2x)
			- Cs _{II} : 481.4
			- Cs _I : 502.1
Winkel:		Ge_IGe_IGe_I : 60° (3x)	Ge_{II}Ge_{II}Ge_{II} : 60.9° (2x) 59.6°
Ge ^{Ge} Ge : 59.1°			
60.4° (2x)			

Maximale Fehler (HD-Phase) : Ge-Ge, Cs-Ge, Cs-Cs: ±2 pm; Winkel: ± 0.5°.

Maximale Fehler (ND-Phase)*: Ge-Ge, Cs-Ge, Cs-Cs: <1 pm; Winkel: < 0.1°.

* nach: LLANOS (1984); vgl. S. 87.

6.4.2.2 Beschreibung der Struktur von HD-KSi

Am Beispiel der Phase HD-KSi sind in Abb. 46 alle wichtigen interatomaren Abstände und in Abb. 47 die Bindungslängen und -winkel in den Si₄-Tetraedern angegeben. Die Darstellungen lassen sich entsprechend auf die anderen fünf HD-Phasen übertragen.

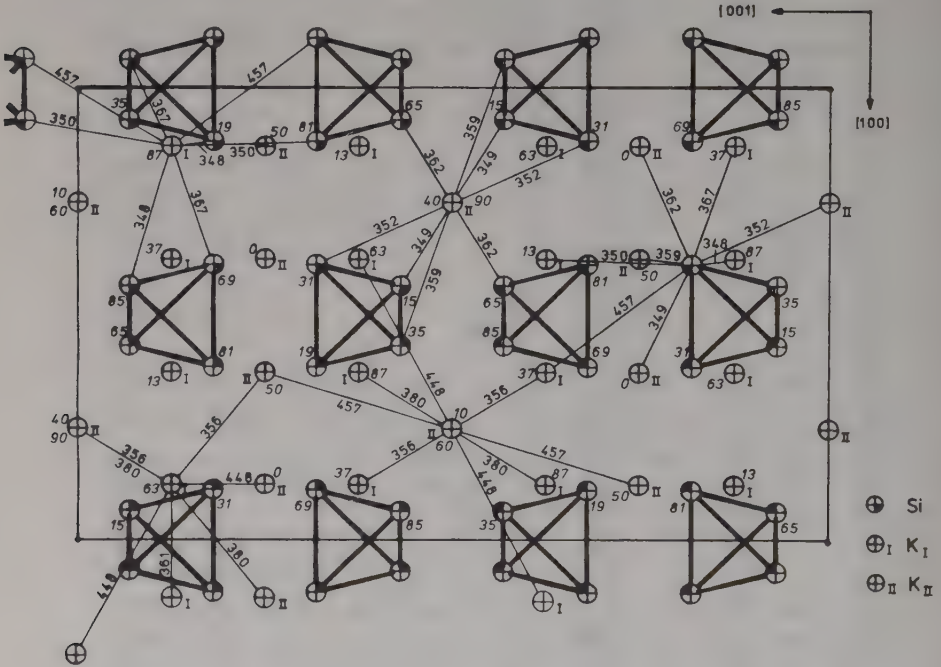


Abb. 46. Bindungsabstände (pm) in HD-KSi (Projektion des NaPb-Strukturtyps auf die (010)-Ebene; Einheiten der relativen Höhen: 100.y).

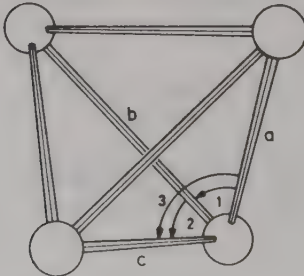


Abb. 47. HD-KSi: Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in den Si₄-Tetraedern.

In HD-KSi findet man wieder die für den NaPb-Typ charakteristischen Koordinationszahlen von 7:7 (vgl. HD-NaGe, S. 73 und HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}, S. 81). Im Unterschied zu ND-NaGe und ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} ist es bei ND-KSi relativ einfach, die Anzahl der nächsten Nachbarn festzulegen. Die Koordinationszahlen betragen hier 6:6 (vgl. Tab. 28, S. 90). Bei der HD-Umwandlung haben die Koordinationen also von 6:6 auf 7:7 zugenommen. Mit ihnen steigen die mittleren K-Si-Bindungslängen von 348.7 pm (ND) auf 355.3 pm (HD) und die Si-Si-Abstände von 242.5 pm auf 243.7 pm.

6.4.3 Eigenschaften der HD-Phasen

Die metallisch glänzenden Phasen sind silber- bis bleigrau gefärbt. Bruchstücke mit blanker Oberfläche zeigen innerhalb von Minuten Anlauffarben. Die HD-Verbindungen sind relativ weich, aber dennoch sehr spröde; sie lassen sich ohne Schwierigkeiten pulverisieren. An der Luft beobachtet man rasche Zersetzung unter Bildung von farblosen Oxidationsprodukten. Beim Kontakt mit Wasser (und Luft) verbrennen die Präparate in einer heftigen Reaktion mit charakteristisch gefärbter Flamme, bisweilen auch explosionsartig. Die Reaktivität steigt von den Kalium- zu den Cäsiumverbindungen hin an, hat aber im Vergleich zu den ND-Phasen insgesamt eher abgenommen.

Bemerkenswert ist, daß HD-CsSi die für ND-CsSi charakteristische rote Farbe verloren hat. HD-CsSi ist wie die anderen HD-Verbindungen bleigrau bis stahlblau gefärbt und zeigt metallischen Glanz. Diese Beobachtung läßt Rückschlüsse auf die Änderung der Bandabstände bei der HD-Umwandlung des KGe in den NaPb-Typ zu: In HD-CsSi ist wahrscheinlich der Bandabstand kleiner als in ND-CsSi, sodaß in der HD-Phase der metallische Charakter und die elektrische Leitfähigkeit ansteigen müßten.

Verhalten beim Erhitzen:

Beim Erhitzen wandeln sich die HD-Phasen im NaPb-Typ wieder in die ND-Phasen mit KGe-Struktur um. Abb. 48 zeigt als Beispiel das Thermogramm der Phase HD-KSi (Einwaage: 37 mg). Bei einer Temperatur von etwa 150±10°C beobachtet man den exothermen Umwandlungspeak (vgl. Thermogramm 1). Läßt man abkühlen und heizt erneut auf, so treten keine weiteren Signale mehr auf (vgl. Thermogramm 2). Nach dem Versuch kann in der DTA-Probe röntgenographisch ND-KSi nachgewiesen werden.

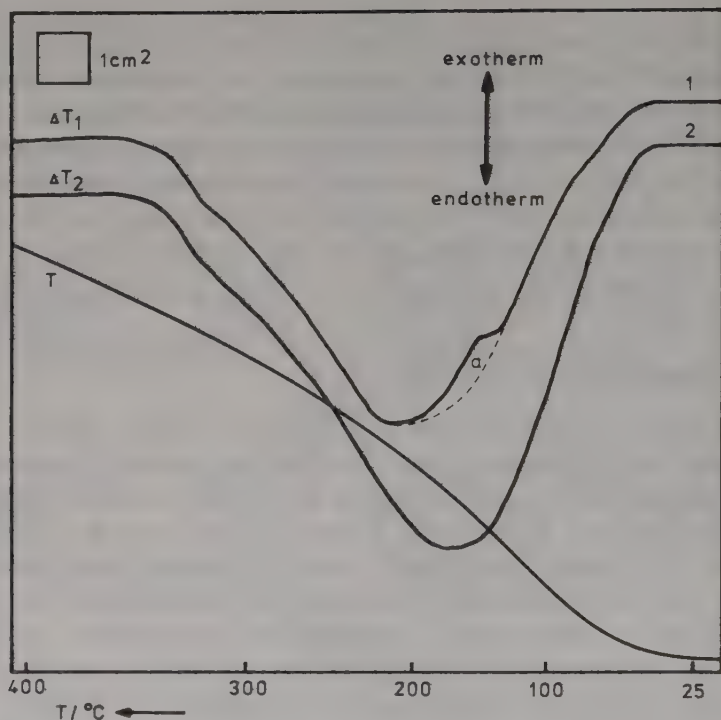


Abb. 48. Thermogramm der Phase HD-KSi.

In Tab. 39 sind die Umwandlungstemperaturen für die HD-Phasen zusammengefaßt, die bei der Auswertung entsprechender Thermogramme erhalten wurden.

Tab. 39. Umwandlungstemperaturen für die HD-Phasen MN ($M = \text{K, Rb und Cs}$; $N = \text{Si und Ge}$).

Phase	HD-KSi	HD-RbSi	HD-CsSi	HD-KGe	HD-RbGe	HD-CsGe
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	ca. 150	ca. 210	ca. 250	ca. 250	ca. 250	ca. 250

Beim Erhitzen in der DTA bilden die HD-Monosilicide und -monogermanide von K, Rb und Cs die ND-Phasen mit exothermen Signalen zurück (vgl. Abb. 48). Dabei sind die Peaks der HD-Monogermanide im Vergleich zu den HD-Monosiliciden sehr viel flacher und in der Regel recht breit (vgl. Abb. 35, S. 76). Es ist deshalb schwierig, für die Germanide genaue Umwandlungstemperaturen

festzulegen. Die in Tab. 39 angegebenen Werte sind entsprechend mit relativ großen Fehlern behaftet.

Für die HD-Monosilicide nehmen die Temperaturen, bis zu denen sie metastabil gehalten werden können, von HD-CsSi zu HD-KSi hin ab. Bei den Ge-Verbindungen mißt man durchwegs höhere Umwandlungstemperaturen als bei den Alkalimonosiliciden (vgl. auch HD-NaGe und HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}, S. 84).

6.4.4 Diskussion

Unter Druck verhalten sich die Monosilicide und -germanide von K, Rb und Cs wie die Phasen NaGe und NaSi_{0.5}Ge_{0.5}: Sie können in den NaPb-Typ umgewandelt werden. Wie bei den Na-Verbindungen ordnen sich dabei die charakteristischen Bauelemente des KGe-Strukturtyps, die Si₄- und Ge₄-Tetraeder, um (vgl. S. 77 und 84).

Im Gegensatz dazu werden bei vergleichbaren Drücken isolierte Tetraeder in den Strukturen der Erdalkalidisilicide und -digermanide in Schicht- oder Raumnetzverbände umgewandelt (EVERS, 1981). Dieses unterschiedliche Verhalten der Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in den beiden Verbindungsklassen auf die Halbmetallatome eine unterschiedliche Anzahl von Metallatomen entfällt. Bei den Alkalimetallverbindungen müßten in eventuelle neue Schicht- oder Raumnetzstrukturen doppelt so viele Metallatome eingebaut werden können als im Falle der Erdalkalimetall-Phasen MSi₂ und MGe₂.

7 Diskussion der Ergebnisse

7.1 Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Monosilicide MSi und Monogermanide MGe der Alkalimetalle $M = Li, Na, K, Rb$ und Cs kristallisieren bei ND in vier verschiedenen Strukturtypen (vgl. S. 12). Es ist gelungen, bei einem Druck von 4 GPa und einer Temperatur zwischen 450 und 600°C Vertreter sämtlicher Strukturtypen in HD-Phasen umzuwandeln. Darüber hinaus konnte unter Druck die bisher nicht bekannte Verbindung $LiSi$ präpariert werden.

In Tab. 40 sind alle HD-Umwandlungen zusammengefaßt, die in dieser Arbeit aufgeklärt wurden.

Tab. 40. Druckumwandlungen der Alkalimonosilicide und -monogermanide.

Verbindung	Strukturtyp ND-Phase	Strukturtyp HD-Phase
LiGe	MgGa-Typ	HD-LiGe-Typ
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	NaSi-Typ	NaPb-Typ
NaGe	NaGe-Typ	NaPb-Typ
KSi	KGe-Typ	NaPb-Typ
KGe	KGe-Typ	NaPb-Typ
RbSi	KGe-Typ	NaPb-Typ
RbGe	KGe-Typ	NaPb-Typ
CsSi	KGe-Typ	NaPb-Typ
CsGe	KGe-Typ	NaPb-Typ

Wie die Monostannide und -plumbide bei ND kristallisieren die HD-Modifikationen der Monosilicide und -germanide der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs im NaPb-Typ. Von den acht möglichen HD-Phasen konnten sieben bei ND und Raumtemperatur metastabil gefaßt und untersucht werden. Lediglich von NaSi gelang es nicht, eine HD-Phase abzuschrecken. Hier ist wahrscheinlich die Aktivierungsenergie, die für die Rückumwandlung in die ND-Phase aufgebracht werden muß, so gering, daß sie bereits bei Raumtemperatur überschritten wird.

Daß es aber grundsätzlich möglich ist, den NaSi- in den NaPb-Typ überzuführen, konnte am Beispiel der Verbindung $\text{NaSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ gezeigt werden, die wie die binäre Phase bei ND im NaSi-Typ kristallisiert.

Vergleicht man die Strukturen der HD-Phasen mit denen der Alkalimonostannide und -plumbide bei ND (Abb. 49), so kommt dem NaPb-Strukturtyp eine beherrschende Rolle zu, dessen Existenzbereich auf 15 Verbindungen ausgeweitet werden konnte (bis 1977 waren insgesamt 8 binäre Vertreter des NaPb-Typs bekannt). Lediglich NaSi und die Li-Verbindungen konnten nicht in diesen Strukturtyp überführt werden.

HD - PHASEN		ND - PHASEN		
Si	Ge	Sn	Pb	
Li	MgGa - Typ*	HD-LiGe-Typ	LiSn - Typ	CsCl - Typ**
Na	(NaPb-Typ)***	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ
K	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ
Rb	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ
Cs	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ	NaPb - Typ

* keine HD-Phase (vgl. Text) ** Hochtemperatur-Modifikation
 *** vgl. Text (bei RT: rhomboedrisch verzerrt)

Abb. 49. Vergleich der Strukturtypen der Alkalimonosilicide und -germanide (HD-Phasen) mit denen der Monostannide und -plumbide (ND-Phasen).

7.2 Bemerkungen zum Existenzbereich des NaPb-Strukturtyps

Beeindruckend ist der Existenzbereich des NaPb-Strukturtyps, wenn die HD-Phasen berücksichtigt werden. Die Größenverhältnisse der beteiligten Atome können innerhalb von weiten Grenzen variiert werden. Man erhält einen gewissen Eindruck davon, wenn man die Radien der beteiligten Elemente miteinander vergleicht. Dazu sind in Tab. 41 die mit Hilfe der Pauling-Gleichung ^{a)} auf eine Koordinationszahl von 7 umgerechneten Radien angegeben.

Tab. 41. Metall(Halbmetail)-Radien (pm) der Alkalimetalle Na bis Cs und der Elemente der IV. Hauptgruppe Si bis Pb (für Koordinationszahl 7).

Na	K	Rb	Cs	Si	Ge	Sn	Pb
182.6	227.9	241	260	124.6	129.6	147.2	150.3

Die Radienverhältnisse $r(M)/r(N)$ ($M = \text{Na, K, Rb und Cs}$; $N = \text{Si, Ge, Sn und Pb}$) können demnach im Bereich von etwa 1.2 bis 2.1 schwanken, wobei sich bei den Monostanniden und -plumbiden Werte von 1.21 bis 1.77, bei den Monosiliciden und -germaniden von 1.41 bis 2.09 errechnen. Zwischen 1.41 (kleinstes beobachtetes Verhältnis für MSi und MGe) und 1.77 (größter Quotient für MSn und MPb) überlappen sich die Bereiche für MSi/MGe und MSn/MPb. Offensichtlich kommt dem Radienquotienten hier nur eine untergeordnete Rolle zu.

In Tab. 42 sind die Achslängen und das c/a-Achsverhältnis aller bekannten Phasen mit NaPb-Struktur zusammengefaßt.

Das c/a-Achsverhältnis strebt demnach einem festen Wert von etwa 1.62 bis 1.63 zu. Lediglich bei den Verbindungen NaPb, NaSn und NaGe ist es größer als 1.63. Es sei darauf hingewiesen, daß sich für diese Phasen auch die kleinsten Radienquotienten errechnen (NaPb: 1.21; NaSn: 1.24 und NaGe: 1.41). Der ansonsten für den NaPb-Typ charakteristische c/a-Quotient von 1.63 kann offenbar nicht mehr beibehalten werden, wenn das Radienverhältnis unter 1.5 absinkt.

Schließlich sind in Abb. 50 die Längen der a- und c-Achsen (vgl. Tab. 42) gegen die Radien $r(N)$ von Si, Ge, Sn und Pb (vgl. Tab. 41) aufgetragen: Be-

^{a)} Paulingsche Formel: $R(1) - R(KZ) = 30 \cdot \log n$;
mit: R = Metallradius (pm); KZ = Koordinationszahl; n = Wertigkeit/ KZ
(PAULING, 1947 und 1976).

trachtet man jeweils die Phasen MN eines Alkalimetalls, so besteht zwischen den Achslängen und den Radien $r(N)$ ein linearer Zusammenhang. Während mit wachsendem Radius $r(N)$ die a -Achsen aller Phasen und die c -Achsen der K-, Rb- und Cs-Verbindungen offensichtlich weitgehend unabhängig von der Größe des Alkalimetalls einen fast gleichen Anstieg zeigen, nehmen die c -Achsen der Na-Verbindungen schneller zu. Damit erklären sich die gegenüber den K-, Rb- und Cs-Phasen größeren c/a -Werte von NaGe, NaSn und NaPb.

Grundsätzlich ist es also möglich, aus den bekannten Gitterkonstanten der Alkalimonostannide und -plumbide auf die Achslängen der Monosilicide und -germanide zu extrapolieren.

Tab. 42. Zusammenfassung aller bisher bekannten Phasen mit NaPb-Struktur mit wichtigen kristallographischen Daten.

Verbindung	Phase	Achslängen		Achsverhältnis c/a
		a/pm	c/pm	
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	HD	977.5(4)	1592.0(6)	1.629
NaGe	HD	984.0(3)	1609.6(6)	1.636
NaSn	ND*	1046(2)	1739(3)	1.663
NaPb	ND**	1058.0(5)	1774.6(15)	1.677
KSi	HD	1059.5(1)	1717.1(2)	1.621
KGe	HD	1073.3(1)	1743.1(2)	1.624
KSn	ND***	1142	1857	1.626
KPb	ND***	1150	1876	1.631
RbSi	HD	1094.1(3)	1777.1(6)	1.624
RbGe	HD	1107.4(3)	1800.5(5)	1.626
RbSn	ND***	1171	1909	1.630
RbPb	ND***	1184	1942	1.640
CsSi	HD	1132.9(1)	1839.1(2)	1.623
CsGe	HD	1148.2(1)	1864.2(2)	1.624
CsSn	ND***	1219	1987	1.630
CsPb	ND***	1226	1999	1.631

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

* nach: MÖLLER und VOLK (1977).

** nach: MARSH und SHOEMAKER (1953).

*** Achslängen aus Debye-Scherrer-Aufnahmen; nach: HEWAIDY, BUSMANN und KLEMM (1964).

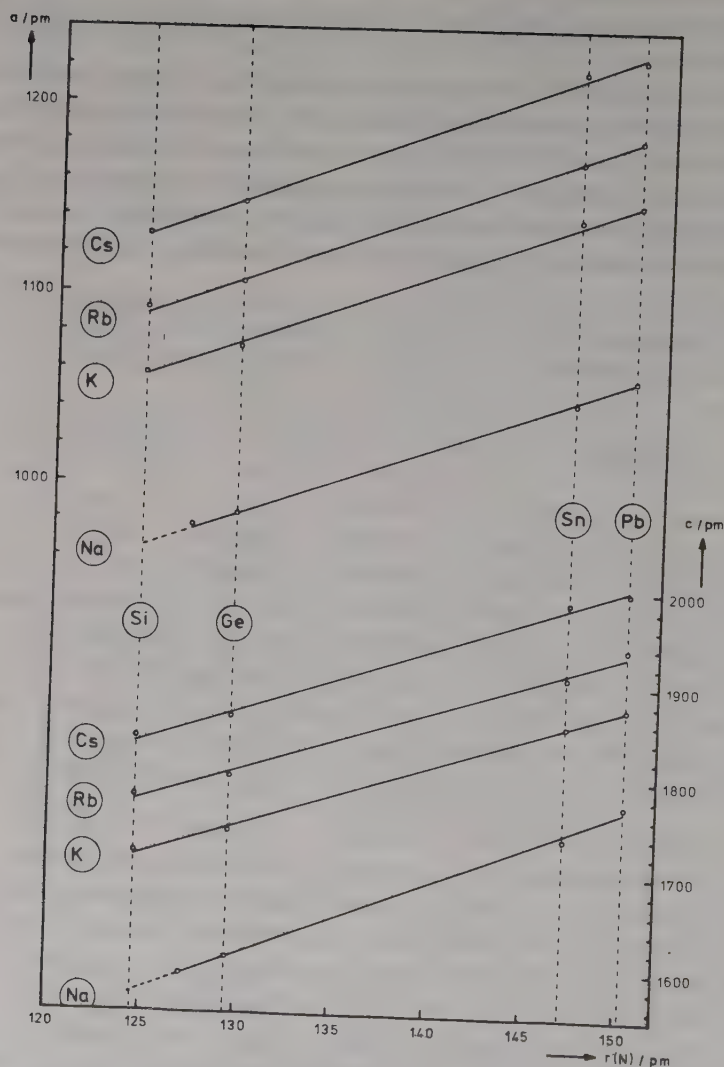


Abb. 50. Abhängigkeit der a - und c -Achslängen der Alkalimetallphasen MN ($M = \text{Na, K, Rb und Cs}$; $N = \text{Si, Ge, Sn und Pb}$) im NaPb-Typ vom Radius $r(N)$.

In Tab. 43 sind die Positionsparameter der HD-Phasen mit NaPb-Struktur zusammengefaßt, wobei auch ND-Phasen berücksichtigt werden, soweit Ergeb-

nisse von Strukturanalysen vorliegen. Man erkennt, daß sich die Parameter mit zunehmender Größe der am Aufbau beteiligten Atome systematisch ändern.

Tab. 43. Zusammenfassung aller bekannten Positionsparameter von Phasen MN mit NaPb-Struktur ($M = \text{Na, K, Rb und Cs}$; $N = \text{Si, Ge, Sn und Pb}$).

Verbindung Phase		Lageparameter				
		32 N in 32(g)			16 M _I /M _{II} in 16(f)/16(e)	
		x	y	z	x (M _I)	x (M _{II})
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	HD	0.0653(2)	0.1389(2)	0.9304(1)	0.6250(4)	0.8618(8)
NaGe	HD	0.0666(2)	0.1366(2)	0.9311(1)	0.6249(4)	0.8747(9)
NaSn	ND*	0.0695(1)	0.1260(1)	0.9352(1)	0.6258(6)	0.8724(8)
NaPb	ND**	0.0696(13)	0.1186(12)	0.9383(8)	0.625	0.875
RSi	HD	0.0626(4)	0.1534(4)	0.9248(2)	0.6204(2)	0.8548(5)
KGe	HD	0.0630(4)	0.1464(4)	0.9269(2)	0.621(1)	0.857(1)
KSn	ND***	0.065	0.137	0.931	0.625	0.865
RbSi	HD	0.061(1)	0.152(1)	0.921(1)	0.619(1)	0.854(1)
RbGe	HD	0.062(1)	0.150(1)	0.925(1)	0.621(1)	0.851(1)
CsSi	HD	0.053(2)	0.161(2)	0.923(1)	0.619(1)	0.856(1)
CsGe	HD	0.059(1)	0.155(1)	0.925(1)	0.617(1)	0.856(1)

Die Zahlenwerte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

* nach: MÜLLER und VOLK (1977).

** nach: MARSH und SHOEMAKER (1953).

*** nach: HEWAIDY, BUSMANN und KLEMM (1964).

Zum Abschluß sind in Tab. 44 noch die Verhältnisse der mittleren Bindungsabstände für alle Phasen MN mit NaPb-Struktur und bekannten Positionsparametern miteinander verglichen. Es fällt auf, daß der Quotient $d(\text{M-M}) / d(\text{M-N})$ annähernd konstant bleibt (sein Zahlenwert steigt mit Zunahme der Größe von N leicht an), während die Verhältnisse $d(\text{M-M}) / d(\text{N-N})$ und $d(\text{M-N}) / d(\text{N-N})$ stark variieren können. Für die zuletzt genannten Quotienten errechnen sich deshalb so unterschiedliche Zahlenwerte, weil die Bindungsabstände innerhalb eines isolierten Na-Tetraeders unabhängig von der Größe des Alkalimetallatoms vorgegeben sind. Folglich beobachtet man immer dann starke Schwankungen, wenn die N-N-Bindungslängen in die Berechnung der mittleren Abstandsverhältnisse eingehen.

Tab. 44. Verhältnisse der mittleren Bindungsabstände für die Verbindungen MN (M = Na, K, Rb und Cs; N = Si, Ge, Sn oder Pb), die im NaPb-Strukturtyp kristallisieren und deren Lageparameter bekannt sind.

Verbindung	Phase	d(M - M)	d(M - N)	d(M - N)
		d(N - N)	d(M - N)	d(N - N)
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	HD	338.9	338.9	323.4
		----- = 1.35	----- = 1.05	----- = 1.29
		251.3	323.4	251.3
NaGe	HD	341.7	341.7	324.6
		----- = 1.33	----- = 1.05	----- = 1.26
		257.7	324.6	257.7
NaSn	ND*	365.0	365.0	344.0
		----- = 1.23	----- = 1.06	----- = 1.16
		296.7	344.0	296.7
NaPb	ND**	370.4	370.4	347.4
		----- = 1.17	----- = 1.07	----- = 1.10
		315.7	347.4	315.7
KSi	HD	367.2	367.2	355.3
		----- = 1.51	----- = 1.03	----- = 1.46
		243.7	355.3	243.7
KGe	HD	371.9	371.9	358.0
		----- = 1.44	----- = 1.04	----- = 1.38
		258.7	358.0	258.7
KSn	ND***	397.8	397.8	378.9
		----- = 1.33	----- = 1.05	----- = 1.27
		298.0	378.9	298.0
RbSi	HD	379.1	379.1	368.1
		----- = 1.54	----- = 1.03	----- = 1.50
		245.7	368.1	245.7
RbGe	HD	384.3	384.3	371.1
		----- = 1.48	----- = 1.04	----- = 1.43
		259.0	371.1	259.0
CsSi	HD	392.4	392.4	384.4
		----- = 1.64	----- = 1.02	----- = 1.60
		239.7	384.4	239.7
CsGe	HD	397.8	397.8	386.9
		----- = 1.54	----- = 1.03	----- = 1.49
		259.0	386.9	259.0

* nach: MÜLLER und VOLK (1977).

** nach: MARSH und SHOEMAKER (1953).

*** nach: HEWAIDY, BUSMANN und KLEMM (1964).

7.3 Strukturelle Veränderungen bei den Umwandlungen unter hohem Druck

7.3.1 Die Druck-Koordinationsregel

Alle HD-Phasen sind gegenüber den Ausgangsverbindungen dichter gepackt. In Tab. 45 können die Dichtezunahmen nachgelesen werden.

Tab. 45. Prozentuale Dichtezunahmen bei der Bildung der HD- aus den ND-Phasen.

Phase	Dichtezunahme [%]	Phase	Dichtezunahme [%]
LiGe	8.1	KSi	3.9
		KGe	3.6
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	4.5	RbSi	4.0
NaGe	4.5	RbGe	4.2
		CsSi	4.0
		CsGe	3.4

Nach der Druck-Koordinations-Regel sollte der Dichteanstieg bei einer HD-Umwandlung mit einer Zunahme der Koordinationszahlen verbunden sein. Es hat sich gezeigt, daß es bei den vorliegenden Strukturtypen manchmal schwierig ist, auf einfache Weise die Anzahl der nächsten Nachbarn zu bestimmen. Eini-germaßen befriedigend gelingt dies nur beim MgGa-, HD-LiGe, KGe- und NaPb-Strukturtyp. Im Falle der monoklinen NaSi- und NaGe-Typen wird eine Ermittlung der Koordinationszahlen dadurch kompliziert, daß der Bereich, in dem man "Nachbarn" findet, recht groß ist. Je nachdem, wo die Grenze gezogen wird, erhält man andere Koordinationen (vgl. S. 73 und S. 81). Bei den folgenden Überlegungen werden für beide Strukturtypen Koordinationszahlen von im Mittel 5.5:5.5 angenommen. Man erhält sie, wenn alle Atome bis etwa 350 pm mitgezählt werden (in den entsprechenden HD-Phasen findet man Nachbarn bis etwa 335 pm). Hier ist in beiden Verbindungen ein erkennbarer Sprung hin zu längeren Abständen festzustellen. Zählt man hingegen die Atome bis etwa 385 pm, so betragen die (gemittelten) Koordinationszahlen für ND-NaGe 6.5:6.5 und für ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5} 7:7. Wie bei LiGe (vgl. S. 62) könnten dann die nach einer Druckumwandlung gegenüber den ND-Phasen beobachteten Dichteanstiege auf eine Abnahme der durchschnittlichen Abstände zwischen den Alkalimetall- und Halbmetailatomen zurückgeführt werden. In Tab. 46 sind die Koordina-

tionszahlen zusammengefaßt, die bei der Beschreibung der einzelnen Strukturtypen abgeleitet wurden.

Ein Vergleich der Tab. 40 (S. 110) und 46 zeigt, daß außer bei LiGe (und evtl. HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}, vgl. oben) die in dieser Arbeit aufgeklärten HD-Umwandlungen der Druck-Koordinations-Regel gerecht werden.

Tab. 46. Koordinationszahlen.

Strukturtyp	Koordinationen	Bemerkung
NaSi - Typ	Na _I : Si _I = 6:6 Na _{II} : Si _{II} = 5:5	vgl. S. 81
NaGe - Typ	Ge _I , Ge _{IV} : Na _I , Na _{II} = 6:6 Ge _{II} , Ge _{III} : Na _{III} , Na _{IV} = 5:5	vgl. S. 73
KGe - Typ	6:6	vgl. S. 107
NaPb - Typ	7:7	vgl. S. 73
MgGa - Typ	8:8	vgl. S. 62
HD-LiGe - Typ	8:8	vgl. S. 62

7.3.2 Die Druck-Abstands-Regel

Die Druck-Abstands-Regel sagt aus, daß sich die mittleren Abstände zwischen benachbarten Atomen vergrößern, wenn die Koordinationszahlen während einer HD-Umwandlung ansteigen (Druck-Abstands-Paradoxon). Für eine Überprüfung der Gültigkeit dieser Regel sind in Tab. 47 die durchschnittlichen Abstände zwischen den Halbmetallatomen und zwischen den Halbmetall- und Alkalimetallatomen jeweils für die ND- und HD-Phase zusammengestellt.

Für die Berechnung der mittleren Abstände in ND-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}, ND-NaGe, ND-KGe, ND-RbGe und ND-CsGe wurden die Positionsparameter von LLANOS (1984), für ND-KSi, ND-RbSi und ND-CsSi die von BUSMANN (1961) und schließlich für ND-LiGe die von GRÜTTNER (1982) verwendet.

Sieht man von der Phase LiGe (und evtl. HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}, vgl. oben) ab, bei der sich die Koordinationszahlen während der HD-Umwandlung nicht ändern, haben bei allen anderen Verbindungen in den HD-Phasen die mittleren Abstände d(M-N) im Durchschnitt um 7.2 pm zugenommen. Parallel dazu sind im NaPb-Typ die (gemittelten) Si-Si- oder Ge-Ge-Bindungslängen in den isolierten Si₄- oder Ge₄-Tetraedern im Vergleich zu den Abständen im NaSi-, NaGe- und

KGe-Typ ebenfalls länger geworden. Diese Beobachtungen sind in Einklang mit der Druck-Koordinations-Regel.

Tab. 47. Vergleich der mittleren Abstände (pm) $d(M-N)$ und $d(N-N)$ ($M = Li, Na, K, Rb$ und Cs ; $N = Si$ und Ge) in den Strukturen der ND- und HD-Phasen.

Phase MN	Strukturtyp bei		mittl. Abstände $d(N-N)$		mittl. Abstände $d(M-N)$	
	ND	HD	ND-Phase	HD-Phase	ND-Phase	HD-Phase
LiGe*	MgGa	LiGeII	259.2	270.0	298.3	284.9
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	NaSi	NaPb	251.2**	251.3	316.1	323.4
NaGe	NaGe	NaPb	256.5**	257.7	317.4	324.6
KSi	KGe	NaPb	242.5	243.7	348.7	355.3
KGe	KGe	NaPb	256.5	258.7	350.0	358.0
RbSi	KGe	NaPb	243.5	245.7	361.9	368.1
RbGe	KGe	NaPb	256.1	259.0	364.2	371.1
CsSi	KGe	NaPb	243.2	***	376.9	384.4
CsGe	KGe	NaPb	256.0	259.0	378.8	386.9

* vgl. S. 62; keine Koordinationszahl-Erhöhung bei Bildung der HD-Phase.

** für Koordinationszahlen 5.5:5.5.

*** vgl. S. 86; Si-Si-Abstände zu kurz.

7.3.3 Die Druck-Homologie-Regel

Häufig sind die Kristallstrukturen von HD-Phasen bereits von Verbindungen her bekannt, die man erhält, wenn ein am Aufbau beteiligtes Element durch ein schwereres ersetzt wird, das in der gleichen Gruppe des Periodensystems steht (Druck-Homologie-Regel).

Ein Beispiel für diese Regel ist das Verhalten der Elemente der IV. Hauptgruppe unter Druck. In Tab. 48 sind die Strukturtypen der ND-Phasen und der HD-Phasen von C, Si, Ge, Sn und Pb einander gegenübergestellt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind ein weiteres Beispiel für die Gültigkeit dieser Regel, wenn man die Anordnung der Si- und Ge-Halbmetailatome in den Strukturen der ND- und der HD-Alkalimonosilicide und -germanide betrachtet: Auf S. 65 wurde bereits die Verwandtschaft der HD-LiGe-Struktur mit dem LiSn- und CsCl-Typ beschrieben, in denen die ND-Phasen LiSn und LiPb kristallisieren. Substituiert man bei ND Ge durch die schwereren Elemente

Sn oder Pb, so sind die entstehenden Phasen strukturell ähnlich aufgebaut wie HD-LiGe.

Schließlich bauen die Monosilicide und -germanide von Na, K, Rb und Cs bei hohen Drücken den NaPb-Typ auf, der bei ND für die Monostannide und -plumbide der gleichen Alkalimetalle charakteristisch ist (vgl. Abb. 49, S. 111).

Tab. 48. Strukturtypen der ND- und der HD-Phasen von den Elementen der IV. Hauptgruppe C, Si, Ge, Sn und Pb. (vgl. RANGE, 1976).

Element	Strukturtyp ND-Phase	Strukturtyp HD-Phase
C	Graphit	Diamant
Si	Diamant	β -Zinn
Ge	Diamant	β -Zinn
Sn	Diamant	β -Zinn*
Pb	kubisch dichteste Packung	hexagonal dichteste Packung

* β -Sn (weißes Zinn) kann nach WELLS (1984) als Hochtemperaturphase von α -Sn (graues Zinn) aufgefaßt werden.

7.3.4 Die Druck-Metallizitäts-Regel

Die Druck-Metallizitäts-Regel sagt aus, daß die metallischen Eigenschaften fester Stoffe unter hohem Druck zunehmen. Folglich sollten die Eigenschaften von Si oder Ge metallischer werden, wenn auf die Alkalimonosilicide oder -germanide genügend hohe Drücke ausgeübt werden. Die Konsequenz ist, daß Strukturen aufgebaut werden, die sonst nur bei Elementen mit ausgeprägteren metallischen Eigenschaften beobachtet werden. Ein direkter Zusammenhang mit der Druck-Homologie-Regel wird hier deutlich.

Da an den in dieser Arbeit präparierten HD-Phasen bisher noch keine physikalischen Messungen durchgeführt wurden, kann die Gültigkeit der Druck-Metallizitäts-Regel nur durch einzelne Beobachtungen gestützt werden. Auf S. 107 wurde bereits auf die eindrucksvolle farbliche Veränderung bei CsSi während der Umwandlung des KGe- in den NaPb-Typ hingewiesen: ND-CsSi ist rot und HD-CsSi stahlblau gefärbt.

7.3.5 Weitere Veränderungen

In Tab. 49 sind für die ND- und HD-Phasen der Monosilicide und -germanide von Na, K, Rb und Cs jeweils die kürzesten Abstände aufgeführt, die zwischen zwei Si- oder Ge-Atomen aus zwei verschiedenen Tetraedern auftreten. Man kann diese Abstände als Maß dafür ansehen, wie nahe sich die isolierten Halbmetallatom-Tetraeder in den verschiedenen Strukturtypen kommen.

Tab. 49. Kürzeste Abstände (pm) zwischen isolierten Halbmetall-Tetraedern in den ND- und HD-Phasen der Alkalimetall-Verbindungen MN (M = Na, K, Rb und Cs; N = Si und Ge).

Phase MN	Strukturtyp bei		kürzeste Abstände zwischen Tetraedern	
	ND	HD	N ₄ -N ₄ (ND-Phase)	N ₄ -N ₄ (HD-Phase)
NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	NaSi	NaPb	445.0	373
NaGe	NaGe	NaPb	396.4	372
KSi	KGe	NaPb	486	436
KGe	KGe	NaPb	487.9	427
RbSi	KGe	NaPb	505	455
RbGe	KGe	NaPb	509.2	450
CsSi	KGe	NaPb	524	477
CsGe	KGe	NaPb	531.9	473

Auffallend ist, daß die isolierten N₄-Tetraeder im NaPb-Typ weniger weit voneinander entfernt sind als in den Strukturtypen der ND-Phasen. Die Tetraeder rücken durchschnittlich um etwa 50 pm näher zusammen, wobei die kleinste Änderung (ca. 25 pm) bei NaGe, die größte (ca. 70 pm) bei NaSi_{0.5}Ge_{0.5} auftritt. Bei den HD-Phasen der Alkalimonogermanide stellt man zudem fest, daß die Abstände hier immer um einige pm kleiner sind als in den entsprechenden HD-Alkalimonosiliciden. Aufgrund des Größenunterschiedes zwischen Si und Ge würde man hier eigentlich einen ähnlichen Gang wie in den ND-Phasen erwarten, wo die Distanzen mit Ausnahme des Abstandes in NaGe kontinuierlich ansteigen. Man kann vermuten, daß im NaPb-Typ eventuell schwache metallische Wechselwirkungen eine Annäherung der Tetraeder begünstigen. Sie sind offensichtlich bei den Monogermaniden stärker ausgeprägt als bei den -siliciden.

7.4 Bedeutung und Grenzen der Reflexprofil-Verfeinerung nach dem Rietveld-Verfahren

Mit der Rietveld-Methode für Röntgen-Pulverdaten können auf relativ einfache Weise Strukturparameter von Verbindungen verfeinert werden, von denen keine Kristalle für Einkristall-Untersuchungen verfügbar sind. Da man mit derartigen Schwierigkeiten in der Hochdruck-Chemie immer wieder konfrontiert wird, ist die Rietveld-Methode hier ein nützliches Hilfsmittel. Zur Aufklärung einer unbekannten Struktur allerdings ist das Verfahren nicht geeignet. Man muß immer ein Strukturmodell mit möglichst guten kristallographischen Daten vorgeben.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, ist das Rietveld-Verfahren unter folgenden Voraussetzungen sehr leistungsfähig:

1. Die Diffraktogramme müssen gut aufgelöst sein. Für die Verfeinerungen haben sich Guinier-Pulverdiffraktogramme bewährt.
2. Die Produkte aus Schwächungs-Koeffizient und Markröhrchenradius ($\mu \cdot r$), die für eine Absorptions-Korrektur verwendet werden müssen, sollten möglichst klein sein.
3. Die Ergebnisse sind umso zuverlässiger, je weniger Strukturparameter bei einer Verfeinerung freigegeben werden müssen.
4. Bei Verbindungen sollten die Streubeiträge der am Aufbau beteiligten Atome nicht zu unterschiedlich sein.

Nach den bisherigen Erfahrungen sind die Ergebnisse der Rietveld-Methode recht zuverlässig, wenn man diese Bedingungen beachtet. Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß der Zeitaufwand wesentlich geringer ist als bei einer Einkristall-Strukturaufklärung.

Verbesserungsvorschlag:

Im Verlauf der Arbeit hat sich herausgestellt, daß die Beträge der R-Faktoren u. a. vom Verhältnis der Reflex- zu den Untergrund-Intensitäten abhängen. Paradoxiertweise nehmen die R-Werte ab, wenn dieser Quotient kleiner wird. Um R-Werte vergleichbarer Aussagekraft zu erhalten, sollte deshalb vor einer Verfeinerung der Untergrund abgezogen werden.

7.5 Ausblick

Bei einem Druck von 4 GPa ist es offensichtlich nicht möglich, die isolierten Halbmetall-Tetraeder zu destabilisieren, die charakteristische Bauelemente der Monosilicide und -germanide von Na, K, Rb und Cs sind. Gegenüber den ND-Phasen ist die Packung in den HD-Phasen bei gleichzeitiger Zunahme der Koordinationszahlen dichter. Es ist bekannt, daß mit zunehmenden Koordinationen der metallische Bindungscharakter ansteigt und gleichzeitig kovalente (gerichtete) Bindungsanteile verloren gehen. Konsequenterweise sollte es deshalb möglich sein, bei höheren Drücken als 4 GPa schließlich auch die isolierten Tetraeder der halbleitenden Alkalimetallphasen aufzubrechen und unter weiterer Koordinationszahlerhöhung Verbindungen mit metallischem Charakter zu erhalten. Am Ende von solchen druckinduzierten Umwandlungen steht wahrscheinlich der CsCl-Typ mit 8:8-Koordination. Ein derartiger Zusammenhang konnte zwischen den Li-Verbindungen LiSi, LiGe, LiSn und LiPb mit Hilfe der neuen Phase HD-LiGe bereits hergestellt werden.

8 ANHANG

Auf den folgenden Seiten sind für alle neuen Phasen die mit Hilfe des Rietveld-Verfahrens ermittelten $1/d^2$ -Werte ($1/d^2_{\text{calc.}}$) zusammen mit den berechneten ($I_{\text{calc.}}$) und beobachteten ($I_{\text{obs.}}$) Reflexintensitäten angegeben. Bei zusammenfallenden Interferenzen wurden die $I_{\text{obs.}}$ -Werte der einzelnen Reflexe mit Hilfe der errechneten Intensitätsverhältnisse bestimmt.

<u>Phase</u>	<u>Seite</u>
LiSi	126
HD-LiGe	128
HD-NaSi _{0.5} Ge _{0.5}	129
HD-NaGe	131
HD-KSi	133
HD-KGe	134
HD-RbSi	135
HD-RbGe	136
HD-CsSi	137
HD-CsGe	138

Phase

LiSi

h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$	h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 0 1	0.04175	248	247	4 5 1	0.49904	9	9
2 0 0	0.04573	270	270	1 1 4	0.50798	36	37
2 1 1	0.08748	27	27	5 3 2	0.50998	0	0
1 2 1	0.08748	974	1000	3 5 2	0.50998	12	13
2 2 0	0.09146	33	32	2 0 4	0.53084	8	8
3 0 1	0.13321	0	0	6 0 2	0.53285	8	8
1 1 2	0.14414	86	87	6 3 1	0.54477	25	25
2 0 2	0.16701	52	51	3 6 1	0.54477	71	71
3 2 1	0.17894	52	52	5 0 3	0.55868	57	56
2 3 1	0.17894	16	16	4 3 3	0.55868	48	48
4 0 0	0.18292	66	66	3 4 3	0.55868	2	2
2 2 2	0.21273	65	69	2 2 4	0.57658	1	1
4 1 1	0.22467	5	5	6 2 2	0.57857	0	0
1 4 1	0.22467	98	95	2 6 2	0.57857	2	2
4 2 0	0.22865	22	22	7 0 1	0.59050	20	20
2 4 0	0.22865	302	292	6 4 0	0.59449	11	11
3 1 2	0.23560	514	508	4 6 0	0.59449	1	1
1 3 2	0.23560	24	24	3 1 4	0.59944	0	0
1 0 3	0.28431	0	0	1 3 4	0.59944	26	26
4 0 2	0.30419	15	15	5 2 3	0.60442	1	1
5 0 1	0.31613	127	119	2 5 3	0.60442	1	1
4 3 1	0.31613	140	132	7 2 1	0.63623	0	0
3 4 1	0.31613	5	5	2 7 1	0.63623	0	0
3 3 2	0.32706	38	36	4 0 4	0.66802	3	3
2 1 3	0.33003	49	47	3 3 4	0.69089	9	9
1 2 3	0.33003	92	87	7 1 2	0.69289	11	11
4 2 2	0.34992	19	18	1 7 2	0.69289	77	77
2 4 2	0.34992	2	2	5 5 2	0.69289	73	72
5 2 1	0.36186	31	31	6 1 3	0.69587	9	9
2 5 1	0.36186	8	8	1 6 3	0.69587	19	19
4 4 0	0.36584	9	9	4 2 4	0.71376	1	1
3 0 3	0.37577	19	19	2 4 4	0.71376	47	47
6 0 0	0.41157	4	4	6 4 2	0.71575	1	1
5 1 2	0.41852	18	18	4 6 2	0.71575	6	6
1 5 2	0.41852	1	1	6 5 1	0.72769	0	0
3 2 3	0.42150	20	20	5 6 1	0.72769	3	3
2 3 3	0.42150	5	5	8 0 0	0.73167	0	0
6 1 1	0.45332	3	3	5 4 3	0.74160	13	13
1 6 1	0.45332	0	0	4 5 3	0.74160	29	29
6 2 0	0.45729	76	75	1 0 5	0.76743	11	11
2 6 0	0.45729	13	13	8 1 1	0.77343	49	49
4 1 3	0.46723	4	4	1 8 1	0.77343	0	0
1 4 3	0.46723	1	1	7 4 1	0.77343	47	47
0 0 4	0.48511	19	19	4 7 1	0.77343	2	2
4 4 2	0.48712	4	4	8 2 0	0.77740	6	6
5 4 1	0.49904	2	2	2 8 0	0.77740	4	4

Phase

LiSi

Fortsetzung

h k l	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
5 1 4	0.78236	8	8
1 5 4	0.78236	20	20
7 3 2	0.78435	1	1
3 7 2	0.78435	6	6
6 3 3	0.78733	2	2
3 6 3	0.78733	19	19
2 1 5	0.81515	3	3
1 2 5	0.81515	20	20
6 6 0	0.82312	2	2
7 0 3	0.83306	18	18
4 4 4	0.85095	6	6
8 0 2	0.85295	3	3
3 0 5	0.86087	5	5
8 3 1	0.86487	2	2
3 8 1	0.86487	20	20
5 3 4	0.87381	17	17
3 5 4	0.87381	24	24
7 2 3	0.87879	1	1
2 7 3	0.87879	7	7
6 0 4	0.89668	1	1
8 2 2	0.89868	1	1
2 8 2	0.89868	9	9
3 2 5	0.90662	1	1
2 3 5	0.90662	25	25
8 4 0	0.91459	0	0
4 8 0	0.91459	36	36

Phase

HD-LiGe

h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$	h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
0 0 4	0.02952	30	30	1 1 18	0.71951	65	64
1 0 1	0.06273	807	811	2 1 5	0.71952	2	2
1 0 3	0.07749	155	151	1 0 19	0.72689	0	0
1 0 5	0.10700	597	591	3 1 8	0.72690	0	0
0 0 8	0.11807	12	12	0 0 20	0.73795	1	1
1 1 2	0.12914	3	3	2 2 12	0.75272	77	75
1 0 7	0.15128	113	117	3 0 11	0.77117	29	28
1 1 6	0.18818	988	1000	3 1 10	0.79332	10	10
1 0 9	0.21032	23	25	3 2 1	0.79332	26	25
2 0 0	0.24353	336	331	3 2 3	0.80808	5	5
2 0 2	0.25091	0	0	2 1 17	0.83759	63	60
0 0 12	0.26567	121	125	3 2 5	0.83759	39	37
2 0 4	0.27305	5	5	2 0 18	0.84128	0	0
1 0 11	0.28411	166	165	3 0 13	0.85973	2	2
1 1 10	0.30626	27	27	1 0 21	0.87449	0	0
2 1 1	0.30626	137	140	3 1 12	0.87449	0	0
2 0 6	0.30995	0	0	3 2 7	0.88188	1	1
2 1 3	0.32101	29	30				
2 1 5	0.35053	169	171				
2 0 8	0.36160	7	7				
1 0 13	0.37267	8	8				
2 1 7	0.39481	44	43				
2 0 10	0.42801	0	0				
2 1 9	0.45384	11	11				
0 0 16	0.47229	8	8				
1 0 15	0.47598	2	2				
1 1 14	0.48336	9	9				
2 2 0	0.48706	96	101				
2 0 12	0.50920	149	156				
2 2 4	0.51657	2	2				
2 1 11	0.52764	107	111				
3 0 1	0.54978	23	24				
3 0 3	0.56455	5	5				
1 0 17	0.59405	52	52				
3 0 5	0.59407	32	32				
2 0 14	0.60513	0	0				
2 2 8	0.60513	2	2				
2 1 13	0.61621	7	7				
3 1 2	0.61621	0	0				
3 0 7	0.63834	9	9				
3 1 4	0.63834	0	0				
3 1 6	0.67524	208	207				
3 0 9	0.69738	2	2				
2 0 16	0.71583	15	15				

Phase

HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}

h k l	1/d ² calc.	Icalc.	Iobs.	h k l	1/d ² calc.	Icalc.	Iobs.
1 1 2	0.03671	997	1000	5 3 2	0.37147	8	8
2 0 0	0.04186	202	200	2 1 9	0.37191	0	0
2 1 1	0.05627	41	42	6 0 0	0.37672	40	41
2 0 2	0.05764	11	11	6 1 1	0.39113	20	21
0 0 4	0.06313	23	23	6 0 2	0.39251	9	9
2 2 0	0.08372	24	25	4 4 4	0.39800	29	30
2 1 3	0.08783	4	4	5 2 5	0.40211	7	7
2 0 4	0.10499	61	61	5 1 6	0.41412	46	46
3 1 2	0.12043	5	5	1 1 10	0.41548	83	83
3 2 1	0.13998	456	443	6 2 0	0.41859	11	11
2 2 4	0.14685	0	0	5 3 4	0.41892	19	19
2 1 5	0.15096	438	432	4 0 8	0.41995	8	8
1 1 6	0.16297	142	144	6 1 3	0.42270	35	35
4 0 0	0.16743	170	172	5 4 1	0.43299	16	16
3 1 4	0.16777	152	154	6 2 2	0.43437	5	5
3 2 3	0.17155	216	220	2 0 10	0.43640	4	4
4 1 1	0.18184	1	1	6 0 4	0.43985	0	0
4 0 2	0.18321	142	144	4 3 7	0.45449	7	7
2 0 6	0.18389	55	56	3 2 9	0.45562	4	4
3 3 2	0.20415	28	30	4 2 8	0.46180	34	35
4 2 0	0.20929	23	24	5 4 3	0.46456	1	1
4 1 3	0.21341	113	116	6 3 1	0.47486	100	103
4 2 2	0.22508	4	4	6 2 4	0.48171	0	0
4 0 4	0.23057	42	43	6 1 5	0.48583	4	4
3 2 5	0.23468	205	208	5 2 7	0.49680	86	88
2 1 7	0.24565	20	21	4 1 9	0.49748	9	9
3 1 6	0.24669	18	19	5 3 6	0.49783	1	1
0 0 8	0.25252	17	17	3 1 10	0.49929	8	8
4 3 1	0.26556	3	3	6 3 3	0.50642	6	6
4 2 4	0.27241	13	13	6 0 6	0.51876	0	0
4 1 5	0.27653	38	38	5 1 8	0.52459	2	2
5 1 2	0.28786	64	63	5 4 5	0.52769	1	1
2 0 8	0.29437	72	71	2 1 11	0.52972	31	32
4 3 3	0.29712	90	88	7 1 2	0.53901	20	21
5 2 1	0.30741	21	21	5 5 2	0.53901	4	4
4 0 6	0.30947	6	6	6 4 0	0.54416	23	23
3 2 7	0.32937	18	18	7 2 1	0.55857	12	12
3 3 6	0.33040	0	0	6 4 2	0.55994	12	12
4 4 0	0.33487	1	1	6 2 6	0.56062	0	0
5 1 4	0.33521	26	26	4 0 10	0.56198	0	0
2 2 8	0.33623	1	1	0 0 12	0.56815	5	5
5 2 3	0.33899	0	0	6 3 5	0.56954	0	0
4 2 6	0.35133	57	58	6 1 7	0.58051	4	4
3 1 8	0.35716	6	6	4 3 9	0.58120	4	4
4 3 5	0.36025	83	84	3 3 10	0.58291	0	0
4 1 7	0.37122	0	0	7 1 4	0.58636	27	27

Phase

HD-NaSi_{0.5}Ge_{0.5}

Fortsetzung

h k l	1/d ² _{calc.}	I _{calc.}	I _{obs.}
4 4 8	0.58737	0	0
7 2 3	0.59014	2	2
4 2 10	0.60384	6	6
6 4 4	0.60728	1	1
5 3 8	0.60831	1	1
2 0 12	0.61001	1	1
3 2 11	0.61345	10	10
5 4 7	0.62238	3	3
7 3 2	0.62273	13	13
5 2 9	0.62306	47	47
6 0 8	0.62924	21	21
6 5 1	0.64229	2	2
2 2 12	0.65187	1	1
7 2 5	0.65326	21	21
4 1 11	0.65530	10	10
6 3 7	0.66424	7	7
7 1 6	0.66526	0	0
5 5 6	0.66526	6	6
5 1 10	0.66663	56	56
8 0 0	0.66974	2	2
7 3 4	0.67008	5	5
6 2 8	0.67108	5	5
3 1 12	0.67279	11	11
6 5 3	0.67385	5	5
8 1 1	0.68414	3	3
7 4 1	0.68414	6	6
8 0 2	0.68551	17	17
6 4 6	0.68619	7	7
6 1 9	0.70680	7	7
8 2 0	0.71160	0	0
8 1 3	0.71571	2	2
7 4 3	0.71571	27	27
2 1 13	0.71911	1	1
8 2 2	0.72737	3	3
8 0 4	0.73286	0	0
4 0 12	0.73558	0	0
6 5 5	0.73698	9	9
4 3 11	0.73902	21	21
7 2 7	0.74796	3	3
5 4 9	0.74863	4	4
7 3 6	0.74898	0	0
5 3 10	0.75034	0	0
6 6 0	0.75346	3	3

Phase

HD-NaGe

h k l	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 2	0.03612	1003	1000	4 1 7	0.36500	0	0
2 0 0	0.04135	221	221	5 3 2	0.36693	2	2
2 1 1	0.05555	35	36	6 0 0	0.37216	36	36
2 0 2	0.05680	19	19	6 1 1	0.38636	16	16
0 0 4	0.06180	15	15	0 6 2	0.38761	6	6
2 2 0	0.08270	8	8	4 4 4	0.39261	14	13
2 1 3	0.08645	42	43	5 2 5	0.39636	4	4
2 0 4	0.10315	29	29	1 1 10	0.40693	65	62
3 1 2	0.11882	0	0	5 1 6	0.40783	38	36
3 2 1	0.13825	346	354	4 0 8	0.41260	16	16
2 2 4	0.14445	0	0	5 3 4	0.41329	18	18
2 1 5	0.14825	334	331	6 2 0	0.41351	5	5
1 1 6	0.15972	123	120	6 1 3	0.41725	20	19
3 1 4	0.16518	155	151	2 0 10	0.42759	4	4
4 0 0	0.16540	145	141	5 4 1	0.42771	9	9
3 2 3	0.16915	218	213	6 2 2	0.43396	0	0
4 1 1	0.17960	7	7	3 2 9	0.44724	0	0
2 0 6	0.18040	50	51	4 3 7	0.44770	2	2
4 0 2	0.18086	106	108	4 2 8	0.45395	32	31
3 3 2	0.20153	19	18	5 4 3	0.45861	5	5
4 2 0	0.20675	25	25	6 3 1	0.46906	81	80
4 1 3	0.21050	88	88	6 2 4	0.47531	0	0
4 2 2	0.22222	10	10	6 1 5	0.47906	1	1
4 0 4	0.22720	21	21	4 1 9	0.48860	6	6
3 2 5	0.23095	186	182	5 2 7	0.48905	63	63
2 1 7	0.24095	21	21	3 1 10	0.48963	6	6
3 1 6	0.24243	13	13	5 3 6	0.49054	1	1
0 0 8	0.24719	30	30	6 3 3	0.49997	2	2
4 3 1	0.26230	2	2	6 0 6	0.51121	1	1
4 2 4	0.26855	10	10	5 1 8	0.51598	1	1
4 1 5	0.27231	48	47	2 1 11	0.51904	23	23
5 1 2	0.28423	72	73	5 4 5	0.52041	2	2
2 0 8	0.28855	52	53	7 1 2	0.53234	10	10
4 3 3	0.29321	89	91	5 5 2	0.53234	6	6
5 2 1	0.30366	38	39	6 4 0	0.53756	18	18
4 0 6	0.30445	9	9	4 0 10	0.55165	0	0
3 2 7	0.32365	30	29	7 2 1	0.55177	10	10
3 3 6	0.32513	0	0	6 2 6	0.55256	1	1
2 2 8	0.32989	2	2	6 4 2	0.55301	14	14
5 1 4	0.33059	19	19	0 0 12	0.55619	4	4
4 4 0	0.33080	1	1	6 3 5	0.56176	0	0
5 2 3	0.33456	1	1	4 3 9	0.57131	5	5
4 2 6	0.34580	42	41	6 1 7	0.57175	6	6
3 1 8	0.35058	4	4	3 3 10	0.57232	1	1
4 3 5	0.35501	59	58	4 4 8	0.57800	1	1
2 1 9	0.36455	0	0	7 1 4	0.57868	32	32

Phase

HD-NaGe

Fortsetzung

h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
7 2 3	0.58267	4	4
4 2 10	0.59300	5	5
2 0 12	0.59754	1	1
5 3 8	0.59868	1	1
6 4 4	0.59937	0	0
3 2 11	0.60175	10	10
5 2 9	0.61265	37	38
5 4 7	0.61311	3	3
7 3 2	0.61505	10	11
6 0 8	0.61935	16	16
6 5 1	0.63447	3	3
2 2 12	0.63883	0	0
4 1 11	0.64310	12	12
7 2 5	0.64446	15	16
6 2 7	0.65446	12	12
5 1 10	0.65502	42	43
7 1 6	0.65594	0	0
5 5 6	0.65594	5	5
3 1 12	0.65957	11	12
6 2 8	0.66071	4	4
7 3 4	0.66140	5	5
8 0 0	0.66161	1	1
6 5 3	0.66536	5	5
8 1 1	0.67581	1	1
7 4 1	0.67581	5	5
6 4 6	0.67661	6	6
8 0 2	0.67707	18	18
6 1 9	0.69579	8	8
8 2 0	0.70297	1	1
2 1 13	0.70444	3	3
8 1 3	0.70672	1	1
7 4 3	0.70672	20	20
8 2 2	0.71842	2	2
4 0 12	0.72160	1	1
8 0 4	0.72342	0	0
4 3 11	0.72580	16	16
6 5 5	0.72716	10	10
5 4 9	0.73671	5	5
7 2 7	0.73717	2	2
5 3 10	0.73774	0	0
7 3 6	0.73864	1	1
6 6 0	0.74432	3	3

Phase

HD-KSi

h k l	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 2	0.03138	234	234	4 1 7	0.31764	0	0
2 0 0	0.03563	30	30	2 1 9	0.31925	1	1
2 1 1	0.04794	18	18	6 0 0	0.32070	55	53
2 0 2	0.04920	47	48	6 1 1	0.33301	11	11
0 0 4	0.05427	41	41	6 0 2	0.33426	29	29
2 2 0	0.07126	106	105	4 4 4	0.33932	155	153
2 1 3	0.07506	444	441	5 2 5	0.34315	29	29
2 0 4	0.08989	354	354	5 1 6	0.35371	58	58
3 1 2	0.10265	179	179	6 2 0	0.35632	31	31
3 2 1	0.11919	994	1000	1 1 10	0.35698	107	107
2 2 4	0.12553	5	5	5 3 4	0.35715	9	9
2 1 5	0.12933	876	883	4 0 8	0.35960	8	8
1 1 6	0.13991	152	154	6 1 3	0.36012	97	98
4 0 0	0.14253	218	220	5 4 1	0.36862	24	24
3 1 4	0.14336	53	54	6 2 2	0.36991	31	31
3 2 3	0.14633	108	110	2 0 10	0.37480	5	5
4 1 1	0.15484	28	28	6 0 4	0.37498	5	5
4 0 2	0.15611	283	284	4 3 7	0.38890	38	39
2 0 6	0.15773	67	67	3 2 9	0.39054	97	99
3 3 2	0.17392	39	39	4 2 8	0.39524	22	23
4 2 0	0.17817	2	2	5 4 3	0.39578	13	13
4 1 3	0.18197	105	103				
4 2 2	0.19172	31	31				
4 0 4	0.19680	178	177				
3 2 5	0.20059	157	155				
2 1 7	0.21072	21	21				
3 1 6	0.21119	42	42				
0 0 8	0.21705	19	19				
4 3 1	0.22610	2	2				
4 2 4	0.23244	44	45				
4 1 5	0.23624	8	9				
5 1 2	0.24518	3	3				
2 0 8	0.25269	109	112				
4 3 3	0.25323	30	30				
5 2 1	0.26173	21	22				
4 0 6	0.26463	14	14				
3 2 7	0.28200	14	14				
3 3 6	0.28244	8	8				
4 4 0	0.28506	0	0				
5 1 4	0.28589	21	21				
2 2 8	0.28832	0	0				
5 2 3	0.28887	1	1				
4 2 6	0.30027	100	99				
3 1 8	0.30614	6	6				
4 3 5	0.30751	135	132				
5 3 2	0.31645	46	45				

Phase

HD-KGe

h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$	h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 1 2	0.03053	1000	1000	4 1 7	0.30885	2	2
2 0 0	0.03472	234	239	2 1 9	0.31000	5	5
2 1 1	0.04669	39	40	6 0 0	0.31250	93	95
2 0 2	0.04788	1	1	6 1 1	0.32447	34	35
0 0 4	0.05266	66	66	6 0 2	0.32566	9	9
2 2 0	0.06944	73	73	4 4 4	0.33043	52	52
2 1 3	0.07302	12	12	5 2 5	0.33401	36	36
2 0 4	0.08738	175	173	5 1 6	0.34416	71	71
3 1 2	0.09998	44	44	1 1 10	0.34648	185	184
3 2 1	0.11614	703	707	6 2 0	0.33472	39	39
2 2 4	0.12211	0	0	5 3 4	0.34779	31	31
2 1 5	0.12569	661	665	4 0 8	0.34952	5	5
1 1 6	0.13585	173	174	6 1 3	0.35080	70	70
4 0 0	0.13889	229	230	5 4 1	0.35920	35	35
3 1 4	0.13947	172	172	6 2 2	0.36038	17	16
3 2 3	0.14247	261	260	2 0 10	0.36385	3	3
4 1 1	0.15086	1	1	6 0 4	0.36516	8	8
4 0 2	0.15205	211	212	4 3 7	0.37828	40	40
2 0 6	0.15321	74	75	3 2 9	0.37943	29	29
3 3 2	0.16941	37	37	4 2 8	0.38424	43	43
4 2 0	0.17360	35	36	5 4 3	0.38552	1	1
4 1 3	0.17719	169	170	6 3 1	0.39391	166	166
4 2 2	0.18677	2	2				
4 0 4	0.19155	96	98				
3 2 5	0.19512	367	373				
2 1 7	0.20468	38	39				
3 1 6	0.20530	20	21				
0 0 8	0.21063	15	15				
4 3 1	0.22030	1	1				
4 2 4	0.22626	28	28				
4 1 5	0.22985	57	57				
5 1 2	0.23886	97	97				
2 0 8	0.24537	126	126				
4 3 3	0.24662	153	154				
5 2 1	0.25501	27	27				
4 0 6	0.25736	11	11				
3 2 7	0.27412	34	34				
3 3 6	0.27473	1	1				
4 4 0	0.27778	1	1				
5 1 4	0.27834	58	59				
2 2 8	0.28008	4	4				
5 2 3	0.28136	1	1				
4 2 6	0.29210	106	108				
3 1 8	0.29745	17	17				
4 3 5	0.29929	202	206				
5 3 2	0.30831	28	29				

Phase

HD-RbSi

h k l	1/d ² calc.	Icalc.	Iobs.	h k l	1/d ² calc.	Icalc.	Iobs.
1 1 2	0.02937	4	4	4 1 7	0.29716	4	4
2 0 0	0.03341	15	15	2 1 9	0.29824	1	1
2 1 1	0.04494	5	5	6 0 0	0.30074	29	29
2 0 2	0.04608	95	95	6 1 1	0.31226	8	8
0 0 4	0.05066	26	26	6 0 2	0.31342	45	45
2 2 0	0.06683	73	73	4 4 4	0.31800	217	218
2 1 3	0.07027	851	854	5 2 5	0.32143	16	16
2 0 4	0.08408	389	390	5 1 6	0.33118	52	52
3 1 2	0.09621	208	208	1 1 10	0.33334	66	67
3 2 1	0.11177	1004	1000	6 2 0	0.33415	17	17
2 2 4	0.11750	10	10	5 3 4	0.33471	3	3
2 1 5	0.12092	846	846	4 0 8	0.33630	31	31
1 1 6	0.13070	109	109	6 1 3	0.33759	110	111
4 0 0	0.13367	192	193	5 4 1	0.34569	15	16
3 1 4	0.13420	21	22	6 2 2	0.34682	35	35
3 2 3	0.13709	24	25	2 0 10	0.35006	6	6
4 1 1	0.14519	40	40	6 0 4	0.35140	4	4
4 0 2	0.14633	288	289	4 3 7	0.36400	24	24
2 0 6	0.14741	62	62	3 2 9	0.36507	140	141
3 3 2	0.16303	43	43	4 2 8	0.36973	14	14
4 2 0	0.16707	0	0	5 4 3	0.37102	12	12
4 1 3	0.17051	61	61	6 3 1	0.37911	125	126
4 2 2	0.17974	70	70	6 2 4	0.38481	1	1
4 0 4	0.18432	221	221	6 1 5	0.38827	54	55
3 2 5	0.18776	66	66				
2 1 7	0.19693	9	9				
3 1 6	0.19753	60	60				
0 0 8	0.20264	80	80				
4 3 1	0.21202	7	7				
4 2 4	0.21773	52	52				
4 1 5	0.22117	0	0				
5 1 2	0.22987	12	12				
2 0 8	0.23605	75	75				
4 3 3	0.23735	1	1				
5 2 1	0.24544	78	78				
4 0 6	0.24766	42	42				
3 2 7	0.26376	77	78				
3 3 6	0.26436	13	13				
4 4 0	0.26733	0	0				
5 1 4	0.26786	8	8				
2 2 8	0.26949	2	2				
5 2 3	0.27077	0	0				
4 2 6	0.28108	96	96				
3 1 8	0.28617	4	4				
4 3 5	0.28801	76	77				
5 3 2	0.29671	54	54				

Phase

HD-RbGe

h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$	h k l	$1/d^2_{calc.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 1 2	0.02865	383	384	4 1 7	0.28978	1	1
2 0 0	0.03262	52	52	2 1 9	0.29064	7	7
2 1 1	0.04386	30	30	6 0 0	0.29356	62	62
2 0 2	0.04496	16	16	6 1 1	0.30478	32	32
0 0 4	0.04935	55	55	6 0 2	0.30590	32	32
2 2 0	0.06523	109	108	4 4 4	0.31029	171	173
2 1 3	0.06853	276	275	5 2 5	0.31358	22	22
2 0 4	0.08198	329	330	5 1 6	0.32307	83	83
3 1 2	0.09388	147	149	1 1 10	0.32478	149	149
3 2 1	0.10909	989	1000	6 2 0	0.32619	35	35
2 2 4	0.11458	7	7	5 3 4	0.32659	14	14
2 1 5	0.11790	903	907	4 0 8	0.32789	11	11
1 1 6	0.12735	171	172	6 1 3	0.32946	114	114
4 0 0	0.13047	253	253	5 4 1	0.33742	32	32
3 1 4	0.13090	89	88	6 2 2	0.33851	40	40
3 2 3	0.13377	126	125	2 0 10	0.34109	4	4
4 1 1	0.14170	24	24	6 0 4	0.34292	9	9
4 0 2	0.14281	276	275	4 3 7	0.35500	45	45
2 0 6	0.14367	73	72	3 2 9	0.35586	116	116
3 3 2	0.15912	52	53	4 2 8	0.36053	24	24
4 2 0	0.16309	11	11	5 4 3	0.36208	11	11
4 1 3	0.16639	147	148	6 3 1	0.37002	171	171
4 2 2	0.17543	16	16	6 2 4	0.37554	0	0
4 0 4	0.17982	215	216	6 1 5	0.37881	37	37
3 2 5	0.18313	244	245	5 2 7	0.38764	180	181
2 1 7	0.19194	20	20	5 3 6	0.38830	18	18
3 1 6	0.19260	52	52	4 1 9	0.38848	30	30
0 0 8	0.19743	12	12				
4 3 1	0.20695	6	6				
4 2 4	0.21244	38	38				
4 1 5	0.21575	12	12				
5 1 2	0.22435	8	8				
2 0 8	0.23004	126	126				
4 3 3	0.23162	43	43				
5 2 1	0.23955	11	11				
4 0 6	0.24152	4	4				
3 2 7	0.25717	7	7				
3 3 6	0.25783	11	11				
4 4 0	0.26094	3	3				
5 1 4	0.26136	31	31				
2 2 8	0.26267	0	0				
5 2 3	0.26424	2	2				
4 2 6	0.27415	118	118				
3 1 8	0.27898	10	10				
4 3 5	0.28097	168	168				
5 3 2	0.28957	61	61				

Phase

HD-CsSi

h k l	1/d ² calc.	I _{calc.}	I _{obs.}	h k l	1/d ² calc.	I _{calc.}	I _{obs.}
1 1 2	0.02741	89	86	4 1 7	0.27732	9	9
2 0 0	0.03116	49	47	2 1 9	0.27844	0	0
2 1 1	0.04191	1	1	6 0 0	0.28049	19	19
2 0 2	0.04299	122	122	6 1 1	0.29124	4	4
0 0 4	0.04731	7	7	6 0 2	0.29231	46	45
2 2 0	0.06234	59	57	4 4 4	0.29663	256	254
2 1 3	0.06557	1027	1000	5 2 5	0.29987	10	10
2 0 4	0.07847	334	337	5 1 6	0.30901	62	62
3 1 2	0.08973	239	247	1 1 10	0.31124	52	52
3 2 1	0.10424	913	952	6 2 0	0.31167	12	12
2 2 4	0.10964	11	12	5 3 4	0.31221	1	1
2 1 5	0.11287	727	761	4 0 8	0.31388	53	53
1 1 6	0.12203	114	121	6 1 3	0.31488	120	120
4 0 0	0.12467	144	152	5 4 1	0.32239	11	11
3 1 4	0.12522	8	8	6 2 2	0.32349	36	37
3 2 3	0.12789	4	4	2 0 10	0.32681	9	9
4 1 1	0.13542	47	49	6 0 4	0.32780	2	2
4 0 2	0.13648	272	283	4 3 7	0.33966	12	13
2 0 6	0.13760	50	52	3 2 9	0.34078	145	148
3 3 2	0.15207	35	35	4 2 8	0.34504	11	11
4 2 0	0.15584	5	5	5 4 3	0.34606	17	17
4 1 3	0.15907	30	30	6 3 1	0.35357	120	123
4 2 2	0.16765	88	86	6 2 4	0.35897	2	2
4 0 4	0.17196	205	199	6 1 5	0.36220	67	69
3 2 5	0.17521	26	25	5 2 7	0.37081	118	121
2 1 7	0.18382	2	2	5 3 6	0.37134	25	26
3 1 6	0.18434	61	61	4 1 9	0.37193	16	16
0 0 8	0.18922	108	108	3 1 10	0.37357	15	16
4 3 1	0.19775	4	4	6 3 3	0.37722	12	12
4 2 4	0.20312	50	49	6 0 6	0.38692	43	45
4 1 5	0.20638	1	1				
5 1 2	0.21439	50	50				
2 0 8	0.22108	66	65				
4 3 3	0.22139	3	3				
5 2 1	0.22890	122	118				
4 0 6	0.23111	66	64				
3 2 7	0.24616	151	148				
3 3 6	0.24667	14	14				
4 4 0	0.24932	0	0				
5 1 4	0.24988	5	5				
2 2 8	0.25155	2	2				
5 2 3	0.25255	0	0				
4 2 6	0.26227	86	84				
3 1 8	0.26713	1	1				
4 3 5	0.26871	55	53				
5 3 2	0.27674	61	60				

Phase

HD-CsGe

h k l	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 2	0.02668	61	62	4 1 7	0.26996	2	2
2 0 0	0.03035	12	12	2 1 9	0.27102	1	1
2 1 1	0.04080	8	8	6 0 0	0.27309	57	59
2 0 2	0.04185	59	58	6 1 1	0.28354	9	10
0 0 4	0.04605	29	28	6 0 2	0.28460	31	32
2 2 0	0.06068	95	94	4 4 4	0.28879	188	196
2 1 3	0.06383	538	532	5 2 5	0.29191	33	34
2 0 4	0.07638	262	260	5 1 6	0.30083	74	78
3 1 2	0.08736	195	193	1 1 10	0.30292	112	118
3 2 1	0.10150	991	1000	6 2 0	0.30343	31	33
2 2 4	0.10673	4	4	5 3 4	0.30396	8	8
2 1 5	0.10987	818	825	4 0 8	0.30553	19	21
1 1 6	0.11877	155	156	6 1 3	0.30657	118	125
4 0 0	0.12136	190	192	5 4 1	0.31388	22	23
3 1 4	0.12189	44	44	6 2 2	0.31493	36	38
3 2 3	0.12451	64	65	2 0 10	0.31811	7	7
4 1 1	0.13183	37	37	6 0 4	0.31911	8	8
4 0 2	0.13288	292	293	4 3 7	0.33065	31	33
2 0 6	0.13393	66	66	3 2 9	0.33171	124	131
3 3 2	0.14805	33	33	4 2 8	0.33588	19	20
4 2 0	0.15171	1	1	5 4 3	0.33691	18	19
4 1 3	0.15486	76	75	6 3 1	0.34422	144	151
4 2 2	0.16323	39	38	6 2 4	0.34946	0	0
4 0 4	0.16741	186	183	6 1 5	0.35260	39	41
3 2 5	0.17055	134	132	5 2 7	0.36099	145	150
2 1 7	0.17893	15	15	5 3 6	0.36151	15	15
3 1 6	0.17945	42	42	4 1 9	0.36203	23	24
0 0 8	0.18416	33	33	3 1 10	0.36362	9	9
4 3 1	0.19251	1	1	6 3 3	0.36725	26	26
4 2 4	0.19775	55	57	5 1 8	0.38139	4	4
4 1 5	0.20090	8	8	5 4 5	0.38293	0	0
5 1 2	0.20874	1	1	2 1 11	0.38612	75	78
2 0 8	0.21451	103	108	7 1 2	0.39079	53	54
4 3 3	0.21554	15	16	5 5 2	0.39079	7	7
5 2 1	0.22286	30	30	6 4 0	0.39445	52	52
4 0 6	0.22497	20	21				
3 2 7	0.23962	37	38				
3 3 6	0.24014	8	8				
4 4 0	0.24274	0	0				
5 1 4	0.24326	22	23				
2 2 8	0.24484	0	0				
5 2 3	0.24588	0	0				
4 2 6	0.25531	109	110				
3 1 8	0.26002	5	5				
4 3 5	0.26158	137	141				
5 3 2	0.26941	61	63				

9 Literaturverzeichnis

- Alblas, B. P., W. van der Lugt, J. Dijkstra, W. Geertsma und C. van Dijk (1983), *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**, 2465.
- Axel, H., H. Schäfer und A. Weiß (1966), *Z. Naturforsch.* **21b**, 115.
- Böhm, M. C., R. Ramírez, R. Nesper und H.-G. von Schnering (1985), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 465.
- Busmann, E. (1960), *Naturwissenschaften* **47**, 82.
- Busmann, E. (1961), *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **313**, 90.
- Cheetham, A. K. (1987): "Diffraction methods". in: Cheetham, A. K., P. Day (eds.): *Solid-State Chemistry-Techniques*, Clarendon Press, Oxford.
- Corbett, J. D. (1985), *Nova Acta Leopold.* 264, Bd. **59**, 183.
- Corbett, J. D., D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards and F. J. Armatis (1975), *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6267.
- D'EYE, R. W. M. and E. Wait (1960): *X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry*. Butterworth Scientific Publications, London. S. 58 ff.
- Evers, J. (1981), Habilitationsschrift im Fachbereich Chemie und Pharmazie, Ludwig-Maximilians-Universität, München.
- Evers, J., G. Oehlinger, G. SEXTL und A. Weiß (1984), *Angew. Chem.* **96**, 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 528.
- Evers, J., G. Oehlinger, G. SEXTL und A. Weiß (1985), *Angew. Chem.* **97**, 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 500.
- Evers, J., G. Oehlinger, G. SEXTL und H.-O. Becker (1987), *Angew. Chem.* **99**, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 76.
- Evers, J., G. SEXTL, G. Oehlinger und A. Billmeir (1987), in Vorbereitung.
- Frank, U., W. Müller und H. Schäfer (1975), *Z. Naturforsch.* **30b**, 10.
- Grüttner, A. (1982), Dissertation, Stuttgart.
- Hall, H. T. (1960), *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 125.
- Hall, H. T. (1980): "High Pressure Techniques". In: B. W. Rossiter (ed): *Chemical Experimentation under Extreme Conditions*. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Toronto.
- Hewaldy, I. F., E. Busmann und W. Klemm (1964), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **328**, 243.
- Hohmann, E. (1948), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **257**, 113.
- Hoppe, R. (1970), *Angew. Chem.* **82**, 7.
- Huber, Manual zum Guinier-Diffraktometer 644, Huber Diffraktionstechnik, Rimsting.

International Union of Crystallography (1969): *International Tables for X-Ray Crystallography*. Kynoch Press, Birmingham (England).

Janzon, K. H., H. Schäfer und A. Weiß (1970), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **372**, 87.

Johnson, C. K. (1976): *A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge National Laboratory.

Klemm, W. und E. Busmann (1963), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **319**, 297.

Llanos, J. (1984), Dissertation, Stuttgart.

Llanos, J., R. Nesper und H.-G. von Schnering (1984), *Acta Crystallogr.* **A40**, Suppl. C-228, Abstr. 08.2-40.

Marsh, R. E. and D. P. Shoemaker (1953), *Acta Crystallogr.* **6**, 197.

Martin, T. P. (1986), *Angew. Chem.* **98**, 197.

Menges, E., V. Hopf, H. Schäfer und A. Weiß (1969), *Z. Naturforsch.* **24b**, 1351.

Müller, W. und K. Volk (1977), *Z. Naturforsch.* **32b**, 709.

Müller, W. und H. Schäfer (1973), *Z. Naturforsch.* **28b**, 246.

Neff, H. (1962): *Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse*. R. Oldenburg Verlag, München. S. 100 ff.

Nesper, R., H.-G. von Schnering und J. Curda (1986), *Chem. Ber.* **119**, 3576.

Nowotny, H. (1941), *Z. Metallkde.* **33**, 388.

Oleksiw, G. I. (1964), *Probl. Rozwitiu Prirodn. i. Techn. Nauk. Sb.* (Lwow, Lwivsk. Univ.), 76.

Pauling, L. (1947), *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542.

Pauling, L. (1976): *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim.

Pearson, W. B. (1964), *Acta Crystallogr.* **17**, 1.

Range, K.-J. und R. Leeb (1975), *Z. Naturforsch.* **30b**, 889.

Range, K.-J. (1976), *Chem. Unserer Zeit* **10**, 180.

Rietveld, H. M. (1969), *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65.

Sagel, K. (1958): *Tabellen zur Strukturanalyse*. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, S. 126.

Schäfer, H. (1985), *J. Solid State Chem.* **57**, 97.

Schäfer, H. und B. Eisenmann (1981), *Rev. Inorg. Chem.* **3**, 29.

Schäfer, H., B. Eisenmann und W. Müller (1973), *Angew. Chem.* **17**, 742.

Schäfer, R. und W. Klemm (1961), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **312**, 214.

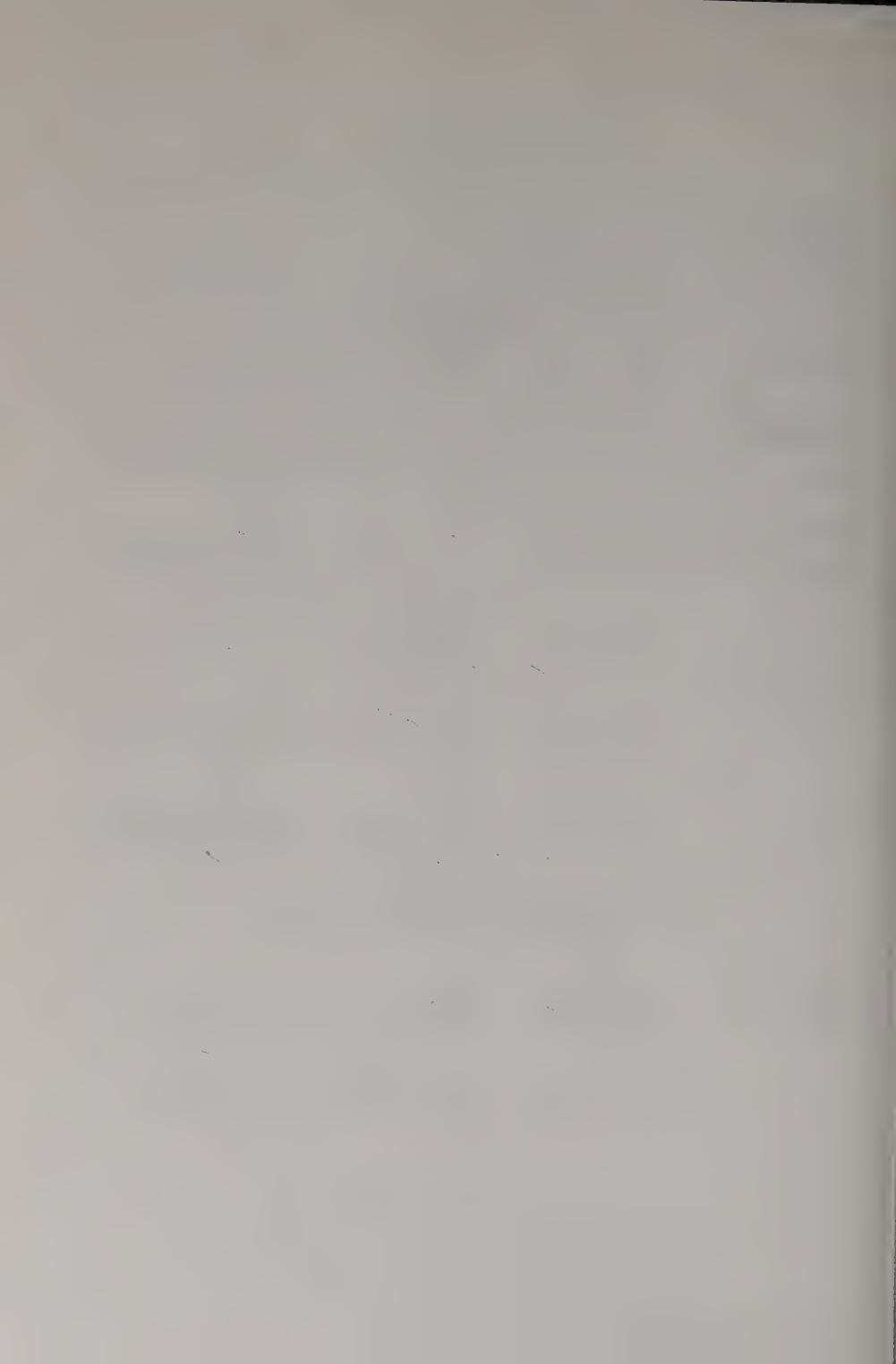
Schnering, H.-G. von (1981), *Angew. Chem.* **93**, 44.

Schnering, H.-G. von (1986), *Nova Acta Leopold.* **264**, Bd. **59**, 165.

- Schnering, H.-G. von und R. Nesper (1983), *Z. Krist.* **162**, 202.
- Schnering, H.-G. von, R. Nesper, K.-F. Tebbe und J. Curda (1980), *Z. Metallkde.* **71**, 357.
- Schubert, K., F. Gauzzi und K. Frank (1963), *Z. Metallkde.* **54**, 422.
- Van der Marel, C., A. B. van Oosten, W. Geertsma und W. van der Lugt (1982), *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, L129.
- Van der Marel, C., P. C. Stein und W. van der Lugt (1983), *Phys. Lett.* **95A**, 451.
- Van der Marel, C., G. J. B. Vinke und W. van der Lugt (1985), *Solid State Commun.* **54**, 917.
- Weast, R. C. (ed.), (1977/78): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., Cleveland (Ohio).
- Weidenbruch, M., B. Flintjer, K. Peters und H.-G. von Schnering (1986), *Angew. Chem.* **98**, 1090.
- Wells, A. F. (1984): *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford.
- Wiberg, N., H. Schuster, A. Simon und K. Peters (1986), *Angew. Chem.* **98**, 100.
- Willis, B. T. M. (1982): "Refinement Techniques: Rietveld Refinement of Powder Diffraction Data" in: D. Sayre (ed): *Computational Crystallography*. Clarendon Press, Oxford.
- Witte, J. und H.-G. von Schnering (1964), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327**, 260.
- Young, R. A. and P. E. Mackie (1980), *Mat. Res. Bull.* **15**, 17.
- Young, R. A., P. E. Mackie and R. B. Von Dreele (1977), *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 262.
- Young, R. A. and D. B. Wiles (1981): "Application of the Rietveld Method for Structure Refinement with Powder Diffraction Data". In: D. K. Smith, C. S. Barrett, D. E. Leyden und P. K. Predecki (eds.): *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 24. Plenum Press, New York, London.
- Young, R. A. and D. B. Wiles (1982), (School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA): *Program for Rietveld-Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns: DBW 3.2*.
- Yvon, K., W. Jeitschko und E. Parthé (1977), *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73.
- Zalkin, A. and W. J. Ramsey (1957), *J. Phys. Chem.* **61**, 1413.

Lebenslauf

Geburtsdatum:	31. März 1958	
Geburtsort:	Altötting (Bayern)	
Eltern:	Ludwig Sextl, Fernmeldeamtsrat Olga Sextl, geb. Muggendorfer, Hausfrau	
Schulbesuch:	1964 bis 1968	Volksschule Traunstein
	1968 bis 1977	Chiemgau-Gymnasium Traunstein
Schulabschluß:	Allgemeine Hochschulreife (24.06.1977)	
Preis:	1976	Bayerischer Landessieger im Wettbewerb "Jugend-forscht" (Fachbereich Chemie)
Grundwehrdienst:	Juli 1977 bis September 1978	
Studium:	WS 1978/79	Immatrikulation zum Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
	April 1980	Aufnahme in die Studienstiftung des Deutschen Volkes
	08.05.1981	Diplomchemiker-Vorprüfung
	19.05.1983	Diplomchemiker-Hauptprüfung (mündlicher Teil)
	Juli 1983 bis April 1984	Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Evers und Herrn Prof. Dr. Dr. A. Weiß am Institut für Anorga- nische Chemie der Universität München
	Juni 1984 bis Januar 1987	Dissertation unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Evers
Beruflicher Werdegang:	01.06.1984 bis 31.03.1986	Teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
	seit 01.04.1986	Vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München



Publikationen

- [1] Sextl, G. und R. Schwankner (1977), "Ein Beitrag zur Neufassung des Stanley-Miller-Experiments zur abiogenen Aminosäuresynthese", *Praxis (Chemie)* **26**, 309.
- [2] Sextl, G., R. Schwankner und M. Eiswirth (1980), "Das Experiment: Abiogene Bildung von Aminosäuren", *Biol. Unserer Zeit* **10**, 23.
- [3] Sextl, G. (1980), "Chemische Oszillationen - katalysierte Bromierung von Malonsäure", *Praxis (Chemie)* **29**, 97.
- [4] Frank, E., G. Sextl und W. Weigand (1983), "Singulett-Sauerstoff", *Praxis (Chemie)* **32**, 71.
- [5] Evers, J., G. Oehlinger, G. Sextl und A. Weiß (1984), "Hochdruck-Phasen von KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe im NaPb-Typ", *Angew. Chem.* **96**, 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 528.
- [6] Evers, J., G. Oehlinger, G. Sextl und A. Weiß (1985), "NaGe bei hohen Drücken auch im NaPb-Typ", *Angew. Chem.* **97**, 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 500.
- [7] Evers, J., G. Oehlinger, G. Sextl und H.-O. Becker (1987), "Hochdruck-LiGe mit Schichten aus zwei- und vierbindigen Ge-Atomen", *Angew. Chem.* **99**, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 76.
- [8] Evers, J., G. Sextl, G. Oehlinger und A. Billmeir (1987), in Vorbereitung.

